This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

$B 32 615

Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.

Von

H. Behrens.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received May , 1896.
Accessions No. 62910. Class No.

DAS

MIKROSKOPISCHE GEFÜGE

DER

METALLE UND LEGIERUNGEN.

DAS

MIKROSKOPISCHE GEFÜGE

DER

METALLE UND LEGIERUNGEN.

VERGLEICHENDE STUDIEN

VON

H. BEHRENS,

PROFESSOR AN DER POLYTECHNISCHEN SCHULE IN DELFT.

MIT 3 FIGUREN IM TEXT UND 123 FIGUREN AUF 16 TAFELN.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1894.

TN690
B38

62910

Alle Rechte vorbehalten.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

Vorbemerkung.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit ist von Anwendungen der mikrochemischen Analyse auf Untersuchung von Legierungen ausgegangen. Hierdurch war das Hauptaugenmerk auf das Kleingefüge und das chemische Verhalten gerichtet. Im Laufe der Arbeit ist mikroskopische Prüfung der Härte hinzugezogen worden, und auch daran gedacht, einen Anlauf zu nehmen zur Erforschung der Beziehungen zwischen dem Gefüge und der Festigkeit und Biegsamkeit der Metalle. Hiervon mufste leider abgesehen werden, weil es an den nötigen mechanischen Hilfsmitteln und an den nötigen Arbeitskräften fehlte. — Dafs dem Eisen ein verhältnismäfsig bescheidener Raum zugemessen ist, hat seine Ursache in der Überzeugung, dafs nur auf Grund eines vergleichenden Studiums Einsicht in die verwickelten, oft höchst rätselhaften Wandlungen des Eisens und seiner Legierungen zu gewinnen sein wird.

Delft, Januar 1894.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Inhaltsangabe.

		Seite
1—16.	**I. Zurichtung des Materials, Hilfsmittel und Verfahren der Untersuchung**	1—39
1—5.	Krystallisation von Metallen	1—6
6—8.	Anfertigung von Durchschnitten	7—10
9. 10.	Ätzen und Anlassen	11—16
11. 12.	Mikroskopische Untersuchung	17—20
13. 14.	Härteprüfung	21—27
15.	Chemische Untersuchung	28—30
16.	Chemische Konstitution von Legierungen	31—39
17—68.	**II. Beschreibung der einzelnen Metalle und Legierungen**	40—164
17—23.	**1. Edelmetalle**	40—48
17.	Gold, Silber	40
18.	Goldlegierungen	41
19.	Platinlegierungen	42
20—23.	Silberlegierungen	43—48
24—33.	**2. Zinn, Zink, Blei**	49—66
24—26.	Zinn	49—53
27.	Cadmium	54
28. 29.	Zink	55—57
30.	Blei	58
31.	Hartblei	59. 60
32.	Lagermetalle	61. 62
33.	Abklatschmetalle	63—66
34—58.	**3. Kupfer und seine Legierungen**	67—127
34.	Kupfer	67—70
35—44.	Bronzen (Kupfer-Zinn)	71—92
36.	Herstellung von Schliffen	71—74
37.	Schmiedbare Bronze	75
38.	Geschützbronze	76. 77
39.	Schmieden und Walzen von Bronze	78
40.	Verhalten in Glühhitze	79—81

		Seite
41.	Glockenbronze	82—84
42.	Spiegelbronze	85—89
43.	Weiche weifse Bronzen	90. 91
44.	Zink und Blei in Bronze	92
45—49.	Messing	93—106
45.	Herstellung von Präparaten	93—97
46.	Rotmessing, Gelbmessing, Deltametall	98. 99
47.	Weifsmessing	100—102
48.	Blei und Antimon in Messing	103. 104
49.	Geschmiedetes und gewalztes Messing	105. 106
50—57.	Kupfer-Aluminiumlegierungen	107—124
50.	Aluminiumbronzen	107—110
51.	Weiche Aluminiumbronze	111—113
52.	Harte gelbe Aluminiumbronze	114—115
53.	Weifse Aluminiumbronzen	116
54.	Aluminiummessing	117. 118
55.	Siliciumbronze	119—122
56.	Cowles-Bronze	123. 124
57.	Phosphorbronze, Manganbronze	125
58.	Kupfer-Nickel- und Kupfer-Kobaltlegierungen	126—127
59—68.	4. **Eisen und seine Legierungen**	128—164
59.	Eisen	128
60.	Graueisen	129—133
61.	Weifseisen	134—139
62.	Ferrowolfram, Ferrochrom, Ferromangan, Ferroaluminium	140—144
63.	Stahl, krystallisiert	145. 146
64.	Bearbeiteter Stahl	147—154
65.	Manganstahl	155
66.	Chromstahl	156
67.	Weiches Eisen	157. 158
68.	Veränderungen durch Bearbeitung und Glühhitze	159—164

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

I. Zurichtung des Materials.

Hilfsmittel und Verfahren der Untersuchung.

1. Die mikroskopische Untersuchung von Metallen gründet sich vor allem auf Krystallbildung, die den meisten Metallen in hervorragendem Maſse eigen ist. In einzelnen Fällen bedingt dieselbe ein Relief, das ohne besondere Vorbereitungen der mikroskopischen Beobachtung zugänglich ist, dies ist vor allem bei Edelmetallen und ihren Legierungen der Fall. Oft hat die Krystallbildung (in Legierungen) Unterschiede der Färbung, der Härte und des chemischen Verhaltens zur Folge, die auf polierten Durchschnitten zu Tage kommen oder durch Oxydations- und Lösungsmittel — Anlassen und Ätzen, zum Vorschein gebracht werden können. Aufserdem kann noch unmittelbare Prüfung der Härte einzelner Gefügeteile und qualitative Analyse derselben zur Anwendung kommen. — Untersuchung von Bruchflächen nützt verhältnismäfsig wenig, so viel dieselbe auch angewendet ist und auch wohl noch angewendet werden mag. Um sich den geringen Wert derselben klar zu machen, mufs man bedenken, dafs Bruchflächen durchweg eine unrichtige Vorstellung von der Zusammensetzung und dem Gefüge geben müssen, weil das Metall in der Richtung brechen wird, in welcher das geringste Maſs von Biegsamkeit und Festigkeit vorhanden ist, und dafs also auf den Bruchflächen Gefügeteile von diesen Eigenschaften vorherrschen müssen.

2. Über Krystallisation von Metallen und Legierungen. Bei weitem die meisten Metalle krystallisieren leicht und schön, wenn sie, bis zur Dünnflüssigkeit erhitzt, langsamer Erkaltung überlassen werden. Gewöhnlich geht die Krystallbildung von der

freien Oberfläche des erstarrenden Metalles oder von der Wandung von Gufsform oder Tiegel aus. Alsdann pflegen die zuerst entstandenen Kryställchen auf Linien aneinandergereiht zu sein, die nach dem Zentrum der Metallmasse zusammenlaufen und auf den Erkaltungsflächen annähernd senkrecht stehen, meistens gehen dann noch von diesen Krystallreihen erster Ordnung Reihen zweiter Ordnung aus, in rechtem Winkel angesetzt, somit den Abkühlungsflächen nahezu parallel (Fig. 4). Jedoch findet man, besonders häufig in Kupfer und kupferreichen Silberlegierungen, abweichende Krystallisation, dergestalt, dafs die Krystallbildung von mehreren Punkten im Innern der Metallmasse ausgegangen ist, zur selben Zeit, oder gar noch früher, als von der Aufsenfläche. Alsdann sind im Innern der Metallmasse krystallinische, radialstrahlige Knauern, welche das regelmäfsige Krystallgewebe unterbrechen und von demselben durch verworren feinkrystallinisches Metall geschieden sind. Man nimmt meist an, dafs in Metallmassen keine derartigen Spannungszustände bestehen, wie in schnell gekühltem Glas, dies ist aber doch nicht richtig. Man kann sich hiervon an der spröden Spiegelbronze (68,2 % Cu, 31,8 % Sn) leicht überzeugen. Wird ein Klumpen dieser Legierung unmittelbar nach dem Erstarren in kaltem Wasser abgelöscht, so bekommt er tiefe Risse, zerspringt wohl gar mit einem Knall in viele scharfkantige Scherben. In der That mufs etwas derartiges bei allen Metallen auftreten, die sich bei dem Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand in erheblichem Mafse zusammenziehen, es sei denn, dafs die Abkühlung aufserordentlich langsam vor sich geht, oder dafs die Spannung durch ungewöhnliche Biegsamkeit (Gold, Blei) ausgeglichen wird. Anderenfalls mufs die zuerst erstarrende Aufsenfläche zerreifsen und die Spalten müssen sich in das Innere fortsetzen. Hieran ändert die Krystallisation nicht mehr, als dafs gröfsere Krystalle oder Krystallaggregate den Spannungen und Spaltungen bestimmte Richtungen anweisen. Zu Versuchen in dieser Richtung eignet sich reines Zinn und Zink. Werden diese Metalle, in alsbald näher zu beschreibender Weise, zu Platten mit krystallisierter Oberfläche gegossen, so bemerkt man an vielen Stellen zwischen den Krystallen und Krystallaggregaten Riefen, im Zink selbst scharfkantige Spalten, und wenn eine solche Platte mit Ätzmitteln behandelt wird, so vertiefen sich auch flache Riefen zu

Spalten, welche die Platte in prismatische Stücke, senkrecht zu den Abkühlungsflächen, zerlegen. Dies Verhalten macht die Annahme eines Spannungszustandes sehr wahrscheinlich, denn kaum würde eine andere zu finden sein, die zur Erklärung einer leicht löslichen Zwischensubstanz in einem Metall dienen könnte, das nur 0,04 % Verunreinigungen enthält.

3. Einschlüsse in und zwischen den Krystallen. Der Zusammenschluſs der Krystalle einer Metallmasse kann weiter durch Einschlüsse beeinträchtigt werden. Oxyde und Sulphurete können bei hoher Temperatur in flüssigem Metall gelöst sein, während der Krystallbildung werden sie ausgeschieden, etwa wie Salz aus gefrierendem Wasser, teils in kleinen, zerstreuten Partikeln in dem Gewebe mikroskopischer Krystalle, „Einschlüsse“ in den fertigen, geschlossenen Gruppenkrystallen darstellend, teils auf den Grenzflächen gröſserer Krystalle und Krystallaggregate zu Häuten und dünnen Plättchen angehäuft. So findet sich Kupferoxydul in Kupfer ausgeschieden, oft in gar nicht unerheblicher Menge, ebenso bisweilen Schwefelsilber im Silber, auf polierten und auch auf gegossenen Flächen nicht sichtbar, auf geätzten Flächen in feinen, regelmäſsig angeordneten braunen Linien zum Vorschein kommend. Zwei Metalle können ein ganz entsprechendes Verhalten zeigen. Wenn Kupfer mit 20 % Blei zusammengeschmolzen wird, so krystallisiert nahezu bleifreies Kupfer, und nur wenig Kupfer enthaltendes Blei wird in beinahe amorphem Zustande zwischen den Kupferkrystallen ausgeschieden. Ebenso verhalten sich Zink und Blei. Anders ist es mit Kupfer und Zinn, Kupfer und Zink bestellt. Das Kupfer hält eine beträchtliche Menge des leichter schmelzbaren Metalls fest und bildet mit diesem zusammen gut entwickelte gelbliche Krystalle, zwischen diesen befindet sich eine schlecht krystallisierte oder fast amorphe Legierung mit weit höherem Gehalt an Zinn und Zink. Hier liegt ein ähnliches Verhalten vor, wie das von Wasser gegenüber Salzen, die Krystallwasser aufzunehmen vermögen. Natriumsulfat vereinigt sich mit heiſsem Wasser zu einer Flüssigkeit, aus welcher sich während des Erkaltens Krystalle abscheiden, die aus 44,2 Natriumsulfat und 55,8 Wasser bestehen ($SO_4Na_2 + 10H_2O$), und zwischen den Krystallen bleibt eine Flüssigkeit zurück, die bei 18° aus 22 Natriumsulfat mit 78 Wasser zusammengesetzt ist.

4. Abänderung der Krystallisation durch Abschrecken und durch mechanische Bearbeitung. Die Krystallbildung in Metallen und Legierungen läfst sich beschränken durch Einschmelzen und Giefsen bei möglichst niedriger Temperatur, aber auch bei möglichst genauem Befolgen dieser Regeln ist es nicht möglich gewesen, von Zinn, Messing, Bronze und Silber auch nur annähernd amorphe Gufsstücke zu erzielen. Noch viel weniger gelingt dies durch plötzliches Abkühlen (Abschrecken) von dünnflüssigem Metall (Fig. 51). Ist die Temperatur um ein Beträchtliches über den Schmelzpunkt gestiegen, und eine Zeitlang über dem Schmelzpunkt gehalten, so scheint, wie dies von Fouqué und Michel Lévy an Silikaten beobachtet ist, die Krystallbildung schon im flüssigen Zustande vorbereitet zu sein, jedenfalls ist alsdann auch die schnellste Abkühlung — Ausgiefsen in kaltes Wasser, Ausplätten unter kaltem Eisen — nicht im stande, auch nur annähernd amorphen Zustand herbeizuführen. Versuche dieser Art, bei denen dünnflüssige Bronze, Messing, weifses Roheisen (Fig. 112), unter einem schweren Hammer zu Plättchen von 0,5 mm Dicke auseinandergedrückt wurde, ergaben stets sehr kleine, aber völlig entwickelte Krystallgebilde derselben Art, auch soweit dies bei den sehr ungleichen Gröfsenverhältnissen zu schätzen war, in gleicher Menge, wie in langsam erkaltetem Metall (Fig. 50, 51). Das krystallinische Gefüge von gegossenem Metall kann durch mechanische Bearbeitung abgeändert, aber schwerlich vernichtet werden. Die Krystalle gleiten übereinander, sie werden geplättet, gestreckt, hin und wieder zerrissen. Aus dem deutlich krystallinisch-körnigen ist ein schieferiges oder faseriges Metall geworden, das aber noch durchaus nicht amorph ist, in dem Sinne, wie Glas oder wie gebrannter Thon. Eine weitere Annäherung an den amorphen Zustand ist durch wiederholte mechanische Bearbeitung mit dazwischen eingeschaltetem Ausglühen zu erreichen. Das Ausglühen bewirkt Neubildung von Krystallen, die kleiner und weniger vollkommen ausfallen, als die durch Schmelzung gebildeten (Fig. 78—80). Man erhält auf diesem Wege ein körniges Gefüge, dessen Körner sich allmählich dem unendlich kleinen nähern. Weiteres über diesen, für die Technik überaus wichtigen Vorgang unter 5 und 49.

5. Herstellung freiliegender Krystalle und krystallisierter Oberflächen. Krystallisation auf nassem Wege, durch

Fällung von Metalllösungen mittelst Zink oder durch Elektrolyse kann schön ausgebildete Krystalle liefern, ist aber von beschränkter Anwendung, da nicht alle Metalle für dies Verfahren zugänglich und Legierungen von vornherein ausgeschlossen sind. Fällung mittels Zink giebt zu Anfang sehr feinkrystallinische Dendriten, erst im weiteren Verlaufe entstehen gut ausgebildete gröfsere Krystalle an den Spitzen der Verzweigungen. Elektrolyse liefert ebenfalls reihenweis angeordnete Krystalle, darunter bisweilen prächtig entwickelte Individuen, aber es hält schwer, auf diesem Wege untadeliges kompaktes Metall zu erzielen. Ist der Strom zu stark, so fällt das Metall porös aus, sinkt die Stromdichte unter ein gewisses Mafs, so bleibt die Elektrolyse unvollständig, es mischt sich dem Metall Oxyd bei, im Kupfer ziegelrotes, bröckliges Kupferoxydul. Dazu kommt noch bei einigen Metallen, wie bei Zinn und Zink, die Ungewifsheit, ob nicht eine, von der Reductionstemperatur abhängige Dimorphie vorliegt. — Die Herstellung krystallisierter Flächen ist am leichtesten bei Gold, Legierungen von Gold und Silber und bei reinem Silber. Hier genügt ein Korn von 0,5 g und rasches Schmelzen mit der Lötrohrflamme, um prächtig krystallisierte Metallkuchen zu erzielen. Etwas schwieriger ist die Sache mit kupferhaltigen Legierungen der Edelmetalle, die gern eine Haut von schwarzem Kupferoxyd bilden, welche der Krystallbildung an der Oberfläche hinderlich ist. Borax nützt wenig. Das beste scheint: Einschmelzen in starker Hitze unter Kohlendecke. — Von Zinn, Cadmium, Zink und Blei können auf einem anderen, von Stolba angegebenem Wege, krystallisierte Flächen erhalten werden. Man schmilzt das Metall ohne viel Überhitzung (die zu Anlaufen und Bildung von Oxydhäuten führen würde) und gieſst in ein Pappkästchen, in welchem die Krystallisation des völlig blanken Metalls vor sich geht. Will man die Krystalle möglichst freilegen, so kann man abwarten, bis das Metall anfängt breiig zu werden, und nun durch Neigen des Kästchens den noch flüssigen Teil zur Seite laufen lassen (Fig. 31). Für Zink mufs ein solches Kästchen bereits stark angekohlt sein, sonst erfolgt zu viel Dampf- und Gasentwickelung.

Legierungen von Kupfer und Zinn und von Kupfer und Silber, bis zu einem Kupfergehalt von 75 %, können unter Cyankalium zur Krystallisation gebracht werden. In einer Gebläseflamme ver-

dampft zu viel Cyankalium, man schmilzt in dünnwandigen Porzellantiegeln über einer Hugershoff-Lampe. Man gießt auf einen angewärmten Scherben oder auf eine heiße Schieferplatte und erhält, weil die Oberfläche durch mitgeführtes Cyankalium geschützt bleibt, reine und in mehr als der Hälfte der Fälle auch vorzüglich krystallisierte Gußstücke.

Auch durch Auflösen in Blei, bei heller Rotglut und langsames Erkalten können freiliegende Krystalle von Kupferlegierungen (Bronze und Messing) hergestellt werden. S. 35, 36. Polierte Flächen von gehämmertem oder gewalztem Metall können bisweilen durch Erhitzen krystallinisch gemacht werden, ohne daß dabei Schmelzung eintritt. Auch diese Erscheinung soll hier nur kurz erwähnt werden. Sie ist am leichtesten an poliertem Zinn zu beobachten, das bei 100° langsam, zwischen 110° und 120° in einer halben Stunde matt wird, und alsdann unter schwacher Vergrößerung ein Netzwerk (Fig. 37) zeigt, den Kanten abgeplatteter Rhomboëder entsprechend, die in der Richtung der Streckung übereinander geschoben sind. Wo immer sich die Gelegenheit zu Untersuchung krystallisierter Oberflächen bietet, ist dieselbe nicht zu versäumen. Die Bilder sind oft viel anschaulicher und leichter zu deuten, als diejenigen, welche man auf Durchschnitten erhalten kann. Die Untersuchung macht gewöhnlich wenig Schwierigkeit und erfordert nur ausnahmsweise, für unregelmäßig gestaltete Stücke, besondere Vorkehrungen. Die meisten Stücke pflegen, auch wenn sie flach auf dem Objekttisch liegen, an ihren gewölbten Flächen Licht genug zurückzuwerfen, um die hervorragenden Krystalle in ausreichender Helligkeit und Deutlichkeit zu zeigen.

6. Herstellung von Durchschnitten. Erste Vorrichtung. Von größeren Gußstücken, von geschmiedetem oder gewalztem Metall werden durch Abhauen oder Absägen Stücke von 1—2 cm Länge und Breite entnommen. Mit dem Meißel abgehauene Stücke müssen so dick sein, daß sie keine erhebliche Durchbiegung zeigen und unter der Feile einige Millimeter verlieren können, ohne dabei zu dünn auszufallen. Man stellt nun zunächst durch Befeilen planparallele Scheiben her, von 1—3 mm Dicke, die für die weitere Bearbeitung durch Schleifen und Polieren auf Glas aufgekittet oder auf starkes Zink- oder Messingblech aufgelötet

werden.*) Auflöten ist für das Schleifen bequem, führt indessen zu Weitläufigkeiten, wenn Anlauffarben in die Untersuchung gezogen werden sollen. Abweichend ist die Bearbeitung von Hartguſs, feinkrystallinischem Weiſseisen, Ferrowolfram, Ferrochrom und einiger harter Bronzen. Hier ist die Anwendung von Meiſsel und Feile ausgeschlossen. Wenn es nicht gelingt, mit dem Hammer geeignete flache Scherben herunterzuschlagen, so bleibt nichts übrig, als in derselben Weise, wie von harten Gesteinen, mittels Schmirgel und einer Scheibe von weichem Stahl, flache Stücke abzusägen.

Handelt es sich darum, Legierungen, von denen keine geeigneten Guſsstücke vorliegen, anzufertigen und krystallisieren zu lassen, so ist zunächst gründliches Mischen und Verhütung von Oxydation und Verflüchtigung ins Auge zu fassen. Im allgemeinen schmilzt man das strengflüssige Metall mit ein wenig Borax unter Bedeckung mit Holzkohlenstückchen, giebt einige Überhitze und setzt nun, unter Umrühren**), das leichtflüssige Metall in 4 bis 6 Stücken zu. Man giebt nun, bei bedecktem Tiegel, noch eine kurze Hitze, überzeugt sich durch Rühren, ob alles geschmolzen ist und klopft sachte auf den Rand des Tiegels, um durch einige Erschütterungen Schlacke und Metall zu scheiden. Man kann nun, durch langsames Erkalten, krystallisieren lassen, oder, wenn es nicht auf besonders groſse Krystalle abgesehen ist, ausgieſsen, am besten in Formen, die man in Holzkohle ausgebohrt oder gestochen hat. Oft ist, um gleichförmige Mischung zu erzielen, ein abermaliges Einschmelzen erforderlich. Dies geschieht ohne Anwendung von Borax. Um Abbrand und Verflüchtigung nach Möglichkeit zu umgehen, bringt man das Metallstück in den bereits hellglühenden Tiegel, schüttet bereit gehaltenes Kohlenklein auf und hält den Tiegel bedeckt, bis man meint, zum Rühren und Gieſsen schreiten zu können. Bei einzelnen Legierungen von Silber mit sehr viel Kupfer und von Kupfer mit mehr als dem gleichen Gewicht an Zink, kann zweimaliges Umschmelzen nötig werden. Man bemerkt das, mit

*) Mit Klempnerlot aus 2 Teilen Zinn und 1 Teil Blei, nach vorheriger Befeuchtung der Stücke mit einer konzentrierten, mit Salzsäure versetzten Lösung von Chlorzink-Chlorammonium.

**) Mit einem Eisendraht, den man durch Glühen mit einer Oxydschicht bedeckt, auch wohl zu mehrerer Sicherheit mit Lehmwasser oder einem dünnen Brei von Kreide und Wasser, bestrichen und nochmals erhitzt hat.

einiger Aufmerksamkeit, bei dem Befeilen der Stücke. Sehr kleine Quantitäten schmilzt man in den von Goldschmidt vorgeschlagenen konischen Tiegelchen, aus gepreſstem Graphit oder aus graphitreicher Tiegelmasse hergestellt. In solchen Tiegeln kann man noch sehr wohl mit 1 g Metall arbeiten. Leichtflüssige Legierungen, wie Hartblei, leichtflüssige Lagermetalle, schmilzt man in einem ausgeglühten und mit Kreide bestrichenen eisernen Löffel, hält sie etwa 10 Minuten auf einer Temperatur, bei welcher ein Teil der Metallmasse erstarrt und führt alsdann durch Verkleinern der Flamme oder Tieferstellen der Lampe völlige Erstarrung herbei. Zur Scheidung von Metall und Gekrätz dient für bleireiche Legierungen Harz oder Stearin, das man aufwirft und unter Rühren und Klopfen an den Löffel abbrennen läſst.

Will man grobkrystallinische Metallmassen herstellen, so hat man dieselben Regeln zu beachten, wie bei der Krystallisation von Salzen aus wässerigen Lösungen. Je gröſser die Menge der krystallisierbaren Substanz, je langsamer und ruhiger, vor Strömungen und Erschütterungen geschützt, die Erkaltung, desto gröſser die Krystalle. Für mikroskopische Beobachtung kann man sich in recht bescheidenen Grenzen halten, mit 50 g Metall und 10 Minuten Erkaltungszeit reicht man auch für schwieriges Material, wie Blei, recht wohl aus.

7. Schleifen und Polieren. Bei dem Schleifen dünner Plättchen (0,5 mm und darunter) macht die Kittsubstanz recht viel Schwierigkeit, Siegellack durch Erweichen, Canadabalsam durch Abspringen. Beides ist dünnen Plättchen verderblich, Erweichen des Kittes hat unter dem für das Schleifen erforderlichen Druck Umbiegen der Ränder und Wölbung zur Folge, abermaliges Aufkitten eines losgesprungenen dünnen Plättchens ist auch kaum ohne Verbiegung auszuführen. Viel besser als Siegellack und Canadabalsam hat sich ein Kitt bewährt, welcher durch Zusammenschmelzen von Schellack mit dem halben Volumen weichem Canadabalsam hergestellt war. Die noch warme Masse wird zu Stängelchen von 0,5 cm Dicke ausgerollt und in derselben Weise, wie Siegellack, zum Kitten benutzt. Plättchen von weniger als 0,5 mm Dicke haben auch bei Anwendung dieses harten Kittes Neigung, sich zu wölben und abzuspringen. Man beugt dem durch Naſshalten während des Feilens und Schleifens vor.

Das Schleifen kann mit Schmirgel und Wasser, in derselben Weise, wie für Gesteinspräparate, ausgeführt werden. Schmirgelsteine schleifen gut und schnell, doch mufs man sie, und ebenso feine Wetzsteine, die sehr wohl zum Feinschleifen und Polieren verwendet werden können, von Zeit zu Zeit gegeneinander und auf mattem Glas abschleifen, nicht allein, wenn sie anfangen, konkav zu werden, sondern auch, wenn man von einem Metall zu einem anderen übergeht. Es können sonst ärgerliche Irrungen entstehen, wenn ein Metall auf das andere verschleppt wird, was besonders leicht eintreten kann, wenn man die Bearbeitung mit Trockenschleifen beendigt. Wedding empfiehlt reichlichen Gebrauch von Wasser; Sorby schleift trocken, auf Schmirgelpapier, das auf eine harte Unterlage aufgezogen ist, und poliert mit Eisenoxyd, entweder auf nassem Leinen oder auf trockenem Pergament, mit Glas als Unterlage. Trockenschleifen hat den Vorteil, mit weniger feinem Schleifmittel Politur zu geben, führt aber leicht zu dem erwähnten Verschleppen von einem Metall auf das nächstfolgende. Auch hat man sich, bei weichen Metallen, vor Verschmieren feiner Einzelheiten zu hüten. Indessen kann Trockenschleifen auch bei Eisen und Stahl Störungen in der weiteren Bearbeitung zur Folge haben, die zu Irrtümern führen können, weil man ihre Ursache nicht sogleich erkennt. Es tritt nämlich Erhitzung auf, die sich, bei schnellem Arbeiten, trotz der guten Wärmeleitung des Metalles, bis zu Blaufärbung steigern kann. Solche angelaufenen Stellen verhalten sich, auch nach wiederholtem Putzen mit Leder und Zinnasche, bei dem Ätzen und Anlassen abnormal. Verlangt man Schliffe, welche auch unter dem Mikroskop frei von Schrammen sein sollen, so mufs die äufserste Sorgfalt auf das Feinschleifen und Polieren verwendet werden. Das Feinschleifen wird dann auf fein mattiertem Glas mit feinstem Schmirgel ausgeführt, der vorher mit etwas Wasser vermittelst eines Läufers von Glas oder Porzellan so lange verrieben worden ist, bis durchaus kein Knirschen mehr gehört wird. Eisenoxyd oder Zinnoxyd, beide stark geglüht, können zum Polieren dienen. Auch stark geglühtes Chromoxyd thut gute Dienste. Sie müssen ebenso verarbeitet werden, wie der feine Schmirgel, um sicher zu sein, dafs nicht ein oder das andere grobe Korn aufs neue Schrammen zieht. Sie werden dann auf ein ebenes Stück hartes, feinfaseriges Holz (Ahorn- oder Birnbaumholz), besser noch auf eine Harzplatte auf-

getragen, die aus einem Gemisch von gleichen Teilen Schellack und Colophonium gepreſst und sauber abgeschliffen ist. Das Polieren wird mit wenig Wasser angefangen und bis zum Trockenwerden fortgesetzt. Solche vollkommen glatte Präparate sind indessen nur ausnahmsweise von nöten, im allgemeinen ist, sobald die Fortschaffung der letzten Schrammen Schwierigkeit macht, die Anfertigung von zwei, nach verschiedenen Richtungen polierter Präparate vorzuziehen. Es versteht sich dabei von selbst, daſs man während des Feinschleifens und Polierens das Präparat in gerader Linie, längs einem starken Draht oder längs einem eisernen Lineal, hin- und herschiebt, um nicht mit einem unregelmäſsigen Netzwerk von Schrammen zu thun zu haben.

Schlieſslich ist noch zu erwähnen, daſs verschiedene, sehr widerspänstige weiche und dabei bröcklige Legierungen vortreffliche Politur annehmen auf feinen Wetzsteinen (Rasiermessersteinen), die mit einer Spur von Petroleum eingefettet sind. Man verreibt mit dem Finger einige Tropfen Petroleum, wischt kräftig mit einem Lappen und reibt mit dem Handballen, bis der Stein vollkommen trocken erscheint. Auch feine Schmirgelsteine thun, in derselben Weise behandelt, gute Dienste zum Polieren. Sind die Steine mit feinem Metallpulver verschmiert, so werden sie durch Abreiben mit Petroleum gereinigt. Im Notfall schleift man mit mattem Glas und Wasser. Frisch geschliffene Steine sind nicht zum Polieren zu gebrauchen, sie werden erst tauglich, wenn sie einigemale zum Feinschleifen gedient haben. An den Präparaten ist keine Fettigkeit bemerklich; zu aller Sicherheit kann man sie noch mit Calciumcarbonat (Wiener Kalk) abreiben.

8. Schleifen auf Relief. Es ist schon vor mehreren Jahren (in „Iron“, 1887, S. 27) von Sorby darauf hingewiesen, daſs eine besondere Behandlung während des Polierens den Schliffpräparaten ein Relief giebt, welches für die mikroskopische Untersuchung nutzbar gemacht werden kann. Sorby äuſsert sich nicht weiter über die Entstehungsweise, dies ist um dieselbe Zeit von dem Verfasser gethan, welcher dies Relief und seine Ursachen an Gesteinsschliffen studiert hatte (Détermination de la dureté des roches, in Ann. de l'Ec. polyt. de Delft. 1887, 108). Um ein Relief dieser Art möglichst stark hervortreten zu machen, schleife man mit Schmirgel und Wasser auf mattem Glas, bis ein feines Matt erzielt ist (Politur ist

zu vermeiden), und poliere nach dem Abspülen kurze Zeit auf Holz, mit Zinnasche und sehr wenig Wasser. Durch die Bearbeitung mit dem körnigen Schleifmittel werden die weicheren und mehr zum Zerbröckeln geneigten Gefügeteile am meisten angegriffen, und das kurze Polieren ist nicht imstande den Schliff wieder zu ebnen, es wirkt nur auf die hervorragenden Partieen, die es durch erhöhten Glanz ins Auge fallen läfst. Man kann dies Verfahren als eine vorläufige Härteprobe ansehen. Genau genommen hat man nicht mit Härte, sondern mit Widerstand gegen Abreibung zu thun, und dieser kann eben so sehr durch Elasticität und das Fehlen von Spaltung bedingt sein, als durch Härte.

9. Ätzen von Schliffen. In betreff der Ätzung schreibt Wedding vor, die polierten Metallplättchen behufs Entfettung unter Chloroform abzupinseln und sie hierauf noch mit Alkohol und Äther zu reinigen (in „Stahl und Eisen", 1889, S. 264). Ein Übelstand dieser Reinigungsmittel ist ihre schnelle Verdunstung. Sie bewirkt, daß bisweilen, trotz aller Sorgfalt, doch Streifen und reihenweise verteilte Tüpfel von Fett oder Harz auf den polierten Flächen zurückbleiben. Überdies kondensieren Äther und Alkohol durch ihre schnelle Verdunstung Wasser aus der Luft, welches, wenn es nicht gleichmäfsig verdunstet, ebenfalls Störungen veranlassen kann. Darum gebe ich, mit Sorby, dem Abreiben mit trockenen Poliermitteln den Vorzug. Dazu kann Zinnasche oder Wiener Kalk benutzt werden, auf einem reinen Lappen oder auf feinfaserigem Holz verteilt. Man sei bei dem Reiben oder Anfassen mit Lappen oder Tüchern vorsichtig. Reste von Seife in denselben können unter Mitwirkung von Feuchtigkeit auf das Metall übertragen werden und bei dem Ätzen und Anlassen höchst befremdliche Tüpfel und Striemen hervorbringen. Es versteht sich von selbst, dafs man ähnlichen Täuschungen ausgesetzt sein würde, wollte man ein poliertes Plättchen vor dem Ätzen mit den Fingern anfassen, aber auch mit feinem Leder hat man sich vorzusehen, denn nicht nur Sämischleder, sondern auch Handschuhleder kann recht erhebliche Quantitäten fettiger Substanzen enthalten. Nach tüchtigem Abreiben mit Zinnasche oder Wiener Kalk kann es sehr brauchbar sein. Als Probe für die Putzmittel und das Putzverfahren kann poliertes dünnes Kupfer- oder Messingblech dienen, das nach dem Putzen auf heifsem Eisenblech zum Anlaufen (bis dunkel

orange oder rot) erhitzt wird. Es darf unter dem Mikroskop keine Striemen oder Tüpfel zeigen. — Schrammen verschwinden durch das Ätzen nicht, im Gegenteil werden verkratzte Stellen eines Schliffes schneller und tiefer geätzt, als glatte. In allen schwierigen und zweifelhaften Fällen rate ich, das mikroskopische Bild zu skizzieren und hiernach das zweifelhafte Präparat nochmals dem Polieren und Ätzen zu unterziehen, mit Benutzung des Befundes der ersten Untersuchung. Beispielsweise, hat dieselbe ein gebändertes Gefüge, parallel den vom Feinschleifen verbliebenen Kratzern ergeben, so ist die zweite Bearbeitung im rechten Winkel zu diesen Kratzern und Streifen auszuführen.

Als Ätzmittel empfiehlt Martens Salpetersäure; auch Sorby hat seine Untersuchungen an Stahl und Eisen mit verdünnter Salpetersäure gemacht. Wedding wendet ausschliefslich Salzsäure in hochgradiger Verdünnung an (1 : 2000) und läfst dieselbe zwei Minuten lang einwirken. — Für eine vergleichende Untersuchung verschiedener Metalle hat Salpetersäure den Vorzug möglichst allgemeiner Anwendbarkeit, aufserdem empfiehlt sie sich durch die Schnelligkeit und Sauberkeit ihrer Wirkung für vorläufige, orientierende Versuche, die mit starker Säure, von 1,3 s. G. an Stücken gemacht werden können, die nur mit der Schlichtfeile und feinem Schmirgelpapier zugerichtet sind. Stark verdünnte Säure verdient nur für Blei und Zink den Vorzug. Goldreiche Legierungen, auch reines Nickel werden von ihr kaum angegriffen. Mit starker Säure geht die Ätzung mehr in die Tiefe, und wegen der Unmöglichkeit des Absatzes basischer Salze erhält man reinere, schön gefärbte und lebhaft glänzende Flächen. Für Zinn und zinnreiche Legierungen mufs Salzsäure zugesetzt werden. Es versteht sich, dafs die Einwirkung eines so starken Ätzmittels überwacht und auf wenige Sekunden beschränkt werden mufs. Man trägt mit einem Glasrohr einen Tropfen auf, der das ganze Plättchen bedeckt, oder taucht es in die Säure, bis sich lebhafte Gasentwickelung zeigt, um dann sofort in reichlichem Wasser abzuspülen und nach kurzer Besichtigung unter dem Mikroskop nötigenfalls die Ätzung zu wiederholen. — Für Kupfer und Kupferlegierungen hat Ammoniak eine grofse Bedeutung als bequemes und sehr zuverlässiges Ätzmittel. Konzentrierte Ammoniakflüssigkeit wirkt schnell, dabei sauber und gleichmäfsig, weil keine Gasentwickelung statthat, und

ist leicht zu überwachen, durch die dunkelblaue Färbung, von Kupferoxydammoniak. — Abweichende Verfahrungsweisen, wie sie sich für die einzelnen Metalle herausgestellt haben, sollen bei diesen besprochen werden. Hier mögen nur noch einige allgemeine Bemerkungen über das Ätzen mit sehr verdünnten Säuren Platz finden.

Ätzen nach Weddings Vorschrift liefert ein so schwaches Relief, dafs auf dem geätzten Schliff, auch bei schräg auffallendem Licht kaum etwas vom Gefüge zu erkennen ist. Hier wird das Anlassen Hauptsache, das Ätzen, welches die glatte Politur, je nach dem Gefüge abändert, tritt im wesentlichen als vorbereitendes Hilfsmittel für das Anlassen auf. Es ist nicht zu verkennen, dafs auf diesem Wege sehr feine Einzelheiten des Gefüges sichtbar gemacht werden können, jedoch mufs zugleich hervorgehoben werden, dafs bei Anwendung dieses subtilen Verfahrens viel Vorsicht anzuwenden ist. Einigermafsen zweifelhafte Versuche sind, wie oben angeraten wurde, an demselben Objekt zu wiederholen. Sicherer ist es, die Ätzung etwas weiter zu treiben, Ätzung und Anlassen nebeneinander auszuführen und die Ergebnisse zu vergleichen. Nicht immer stimmen die Bilder ganz überein, meistens giebt die Ätzung mehr Einzelheiten und schärfere Umrisse.

10. Anlassen von Schliffen. Auf Eisen, Nickel, Kupfer und auf den meisten Legierungen dieser Metalle können durch Erhitzen glänzende Anlauffarben hervorgebracht werden. Die Temperaturen, bei welchen diese Farben entstehen, liegen für Eisen zwischen 200° und 300°, für Kupfer und Nickel etwas höher. Leicht oxydierbare Metalle, wie Mangan, setzen die erforderliche Temperatur herab, solche, die wie Silber, Aluminium, Chrom, wenig zu Oxydation geneigt sind, treiben sie in die Höhe. Hieraus erhellt schon, dafs auf nicht homogenen Metallstücken durch Anlassen farbige Zeichnungen entstehen können. Der Gegensatz der Färbungen wird noch gesteigert durch den Umstand, dafs man nicht auf Abstufungen einer Farbe beschränkt ist, sondern mit der ganzen Reihe der Farben von Seifenblasen zu thun hat. Es handelt sich in der That um Interferenzfarben, hervorgebracht durch dünne, durchsichtige Oxydhäutchen. Dafür spricht die Reihenfolge der Farben: gelb, orange, rot, violett, blau, grün, gelb, ihre Wiederkehr in dritter und vierter Ordnung; ihr spektroskopisches Verhalten, alles übereinstimmend mit dem Verhalten von Interferenz-

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

farben dünner Blättchen, und aufserdem die Wirkung schwacher Säuren, welche die bunten Farben sofort vertilgen und die ursprüngliche Farbe des Metalles blofslegen. Die Dicke der Oxydschicht ist sehr gering, sicherlich unter 0,1 μ, sie nimmt zu mit der Temperatur*) und mit der spezifischen Oxydierbarkeit des erhitzten Metalls. — Hiernach ist eine gewisse Übereinstimmung zwischen angelassenen Präparaten und solchen, die mit Salpetersäure geätzt wurden, zu erwarten, und eine derartige Übereinstimmung wird in der That gefunden. Dem Ätzen gegenüber bietet Anlassen den Vorteil starker Farbenkontraste; auch scheint es einfacher, Metallplättchen kurze Zeit zu erhitzen, statt sie zwei- oder dreimal mit einem Ätzmittel zu behandeln und sie zwischendurch zu spülen, zu trocknen und zu besichtigen. Der letztere Vorteil ist indessen ein scheinbarer, wie sich alsbald zeigen wird. Wedding schreibt vor, mit der Anlauffarbe nicht weiter zu gehen, als bis zum Braungelb 1. Ordnung. Das wird für kohlenstoffarmes Eisen seine Richtigkeit haben; für Weifseisen kann man schon weiter gehen, noch weiter für Ferrochrom, wo Rotviolett 2. Ordnung vorteilhaft ist. Kupferreiche Gold-Kupferlegierungen wird man bis zum Blau 2. Ordnung treiben, um die dünnen Fäden goldreicher Zwischensubstanz möglichst stark, mit orangegelber Farbe, hervortreten zu lassen, ebenso feinkrystallinische Glockenbronze. Messing kann man bisweilen mit Vorteil bis zum Grünlichblau 2. Ordnung anlaufen lassen. Weiter zu gehen, wird wohl niemals vorteilhaft sein, weil von da ab die Farben in derselben Folge wiederkehren, wie die Farben 1. und 2. Ordnung, aber bei weitem matter an Glanz und Farbenton. — Im Nachteil sind die Anlauffarben gegenüber der Ätzung durch geringere Schärfe der Umrisse und durch übergrofse Empfindlichkeit für die geringste Ungleichartigkeit der polierten Flächen. Auf poliertem Stahl bringt schon ein Beschlag von Wassertröpfchen aus Verbrennungsgasen arge Störung zuwege. Kupfer und Kupferlegierungen sind weniger empfindlich, sie können für vorläufige Versuche über der freien Flamme erhitzt werden, mit Stahl und Eisen sollte man dies aber niemals thun. Komplizierte Luft- und Quecksilberbäder mit doppeltem und dreifachem Abschlufs sind gut für genaue Ermittelung der Anlauftemperaturen,

*) Bei Messing, wie es scheint, auch mit der Dauer der Erhitzung.

aber für häufigen Gebrauch bei Herstellung mikroskopischer Präparate viel zu zeitraubend und unbequem. Ebenso steht es mit der Gleichförmigkeit der Anlauffarbe. Sie ist sehr erwünscht für Schaustücke, für Studienobjekte hat im Gegenteil eine abgestufte Färbung manche Vorteile. Man kann in der Weise verfahren, dafs man einen Streifen dickes Eisenblech am einen Ende bis nahe zum Glühen erhitzt; man nimmt ihn aus dem Feuer, legt ein Metallplättchen auf, schiebt es gegen das heifse Ende vor und zieht es schnell zurück, sobald die gewünschte Färbung erreicht ist. Hat man so die vorteilhafteste Farbe ermittelt, so können Schaustücke durch Anlassen in einer eisernen Schale mit flachem Boden hergestellt werden. Man erhitzt dieselbe bis zum Schmelzpunkt von Zinn, ehe man ein Plättchen einlegt, wartet nach dem Einlegen etwa eine halbe Minute und erhitzt weiter, bis zur gewünschten Farbe, worauf man durch Einsetzen in eine Schale mit kaltem Wasser schnell abkühlt. Solche Schaustücke müssen mit vieler Behutsamkeit behandelt und an trockenen Orten bewahrt werden, weil man sie nicht durch einen Firnis schützen kann. Sogar das Auflegen eines Deckglases nimmt ihnen viel von ihrer Schönheit.

Vorhergehende schwache Ätzung beschleunigt das Anlaufen, teils durch Änderung der physischen Beschaffenheit, teils durch Änderung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche. Rauhigkeit der Oberfläche wirkt auf das Anlaufen in noch stärkerem Mafse beschleunigend, als auf das Ätzen, darum mufs auf das Feinschleifen von Präparaten, die nach dem Ätzen noch Anlauffarben erhalten sollen, doppelte Sorgfalt verwendet werden, weil verkratzte Stellen durch das Ätzen stärker herausgebracht werden, und weil diese Ungleichmäfsigkeiten durch das Anlassen eine abermalige Steigerung erfahren würden. In Kupferlegierungen kann durch Ätzen der Kupfergehalt stellenweise erhöht werden, es sei durch Ausziehen von Zink, es sei durch Fällung von Kupfer aus der Ätzflüssigkeit. In beiden Fällen macht sich das reine Kupfer beim Anlassen durch stärkere Anlauffarbe bemerklich. Bei Eisen und Stahl kommen basische Salze ins Spiel, deren Entstehung bei Anwendung stark verdünnter Säuren schwer zu vermeiden ist. Sie färben sich schnell, aber verhältnismäfsig matt. Am schlimmsten ist es, wenn solch' ein Häutchen unter dem Trocknen zerreifst, zu einem feinen Maschenwerk, das sich dann, nach dem Anlassen, mit auffallenden Farben-

kontrasten aufdrängt. Blasenräume, Schlackeneinschlüsse, unganze Schweifsfugen, halten hartnäckig kleine Mengen von Eisensalzen zurück. Diese kommen unter dem Trocknen an die Oberfläche und bewirken bei dem Anlassen die Entstehung höchst komplizierter Figuren, welche um so leichter auf Eigentümlichkeiten des Gefüges gedeutet werden können, da sie in der nächsten Umgebung unganzer Stellen auftreten.

Wie Ätzung mit Anlassen zusammenwirken kann, so kann auch, umgekehrt, weit getriebenes Anlassen die Wirkung einer Ätzung haben. Erhitzt man Stahl oder Bronze bis zu beginnendem Glühen und löscht in Wasser ab, so zeigen sich, wo die Oxydhaut abgesprungen ist, Figuren, welche die gröfste Ähnlichkeit mit Ätzfiguren haben (Fig. 48, 49). Kommen diese Figuren, die man zum Unterschiede von Ätz- und Schleiffiguren als Brennfiguren benennen kann, nicht durch Ablöschen zum Vorschein, so kann man sie auf Bronze mit Sicherheit durch Abbeizen der Oxydhaut mit verdünnter Schwefelsäure herausbringen. Auf gehärtetem Stahl sind sie fast immer zu finden, sie kommen hier durch Feinschleifen und Polieren zum Vorschein und sind auf Härteunterschiede gedeutet worden*), die, nach dem soeben Gesagten, jedenfalls zweifelhaft erscheinen müssen.

11. Mikroskopische Untersuchung geätzter und angelassener Schliffe. Für die mikroskopische Untersuchung der meisten Schliffe reicht man mit 100facher, oft schon mit 50facher Vergröfserung aus. Man nehme ein Objektiv von mindestens 1,5 cm Objektabstand und greife nötigenfalls zu starken Okularen, die neuerdings in vorzüglicher Beschaffenheit von der Firma W. & H. Seibert in Wetzlar angefertigt werden. Tief geätzte Schliffe können in horizontaler Lage untersucht werden, während solche, die wenig oder gar nicht geätzt sind, soweit aufgerichtet werden müssen, dafs sie mehr oder weniger spiegeln, je nach der Richtung des einfallenden Lichtes (bedingt

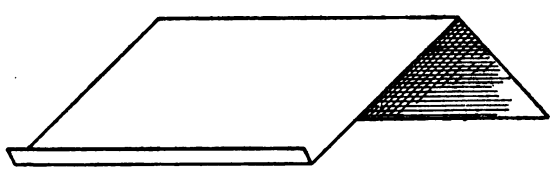


Fig. 1. Pult zum Schrägstellen der Objekte. Halbe Gröfse.

*) Behrens, Sur la trempe de l'acier et de la fonte, Recueil des trav. chim. des Pays-Bas, 1891, 261.

durch die Entfernung vom Fenster) um 15—30°. Man erreicht dies in einfachster Weise mittels eines in Pultform geknickten Streifens von gewalztem Blei oder von dünnem Zinkblech, dessen Neigung man durch einen kräftigen Druck mit den Fingern abändern kann. Die geneigte Fläche reibt man von Zeit zu Zeit mit einem Stück Wachs, wonach die Präparate an ihr haften. Unbequem ist es, die schräg liegenden Präparate zu drehen, doch ist dies eine Unbequemlichkeit, mit der man sich abfinden mufs, weil daran schwerlich etwas zu ändern sein wird. Man versäume nicht, den Einfallswinkel des Lichtes abzuändern, was in einfachster Weise durch Auf- und Abbewegen der Hand vor dem Objekttisch geschehen kann. Erreicht man damit etwas, so bringt man in einem geeigneten Stativ einen Karton an, der nach Art eines |——| eingekerbt ist. Durch einen Fingerdruck erweitert man die Einkerbung zu einem Schlitz von geeigneter Breite und bringt diesen in die vorteilhafteste Stellung vor dem Mikroskop.

Mufs man zu Vergröfserungen über 200 greifen, was bei Stahl, Weifseisen und Aluminiumbronze vorkommen kann, so wird man sich zu künstlichen Beleuchtungsvorkehrungen bequemen, und auf schiefe Beleuchtung verzichten müssen. Von R. Beck ist eine derartige Vorrichtung angegeben*), die gute Dienste leistet und leicht zu beschaffen ist. Sie ist in nebenstehender Figur im Vertikaldurchschnitt abgebildet. Die Hülse *abcd* wird mit dem Ende *ab* an das Rohr des Mikroskops geschraubt, in ihr unteres Ende pafst das Gewinde der Objektive. Das Plättchen *ef* ist aus dünnem Spiegelglas (Objektträger) elliptisch zugeschliffen, so dafs es unter 45° in die Hülse pafst, in welcher es durch federnde Ringe von dünnem Blech festgehalten wird. Der Vorderseite des Mikroskopes entsprechend ist für den Einlafs von Licht die Öffnung *gh* gebohrt, so weit wie nur möglich. Ein Zentimeter genügt für eine gute Petroleumlampe, aber nicht für Tageslicht, mit 1,3 cm kommt man auch mit dem Licht von einer hellen

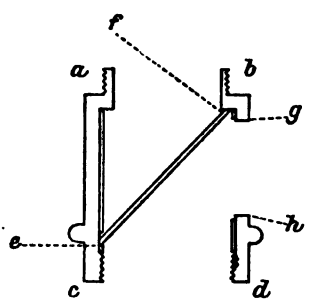


Fig. 2. Beleuchtungsspiegel nach R. Beck. Wahre Gröfse.

*) Mit drehbarem Plättchen und Regulierung von Lichtmenge und Einfallswinkel von Gebr. Seibert in Wetzlar angefertigt. Liefert bei 1000facher Vergröfserung noch brauchbare Bilder.

Wand oder von weifsen Wolken zum Ziel. Ein Teil des einfallenden Lichtes wird von *ef* zurückgeworfen, geht durch das Objektiv, das hier zugleich als Beleuchtungslinse wirkt, und gelangt, stark konvergierend, auf das Objekt. Richtet man nun das Mikroskop so, dafs nur das halbe Feld erleuchtet wird, so sind die zentralen Strahlen des Lichtkegels ausgeschlossen, und dafür die sehr schräg gerichteten äufsersten Randstrahlen in das Gesichtsfeld gebracht. In dieser Weise kann man sich Ersatz für seitliches Licht schaffen, und aus diesem Grunde ist für schwierige Objekte Lampenlicht dem Tageslicht vorzuziehen, obwohl es das Auge mehr ermüdet.

Mehrfach ist die Frage erörtert worden: wie sind die Bilder von Metallpräparaten wiederzugeben, ist Zeichnung oder Photographie anzuwenden? Wedding entscheidet sich für Photographie, und es sind von ihm gute photographische Abbildungen veröffentlicht. Später habe ich sehr gute Mikrophotogramme von Guillemin, nach geätzten Schliffen von Bronze, gesehen. Mit Schliffen von Bronze, von Siliciumbronze, von Weifseisen, von Lagermetall habe ich selbst guten Erfolg gehabt, aber mit anderen Schliffen auch so viele schlechte Erfahrungen gemacht, dafs ich unbedenklich der von Martens geäufserten Meinung beistimme, dafs Zeichnung für Bilder von Metallschliffen nicht zu entbehren ist. Das Photographieren schräg stehender Schliffe giebt nur einen schmalen Streifen des Gesichtsfeldes in befriedigender Weise wieder und dabei macht es soviel Mühe, dafs man meistens mit dem Zeichenprisma schneller und auch besser zum Ziel kommt. Man spare sich das Photographieren für die seltenen Fälle, wo alles darauf ankommt, von einem kleinen Fleckchen eine durchaus unzweifelhafte vergröfserte Abbildung zu erzielen.

12. Allgemeines über das Gefüge von Metallen und Legierungen. 1. Gegossenes Metall. Selten erscheint gegossenes Metall strukturlos. Dies kommt vor bei Spiegelbronze (Cu_4Sn), bei Messing mit 50% Zink (CuZn), bei reinem Silber und bei reinem Kupfer, welchem bei dem Umschmelzen 0,2% Natrium zugesetzt wurde. Es ist mehr als wahrscheinlich, dafs alle diese Proben vollkommen krystallisiert waren, Krystall an Krystall so vollkommen anschliefsend, dafs sie strukturlos schienen, wie dies ja auch mit Schliffen von reinem Kalkspath und Bergkrystall der Fall ist.

Vielverbreiteter sind Abänderungen des Gefüges, die man als

Maschen- und Gewebestruktur (Fig. 13, 29), als gestrickte und als geschuppte Struktur bezeichnen kann. Alle diese Abänderungen entstehen durch Zusammenlagerung ziemlich gleicher Oktaëder, Würfel und kuboïder Rhomboëder. Im ersten Fall ist keine vorherrschende Richtung in der Anordnung der Krystalle zu bemerken, die Schlifffläche ist einer der Flächen der Krystalle nahezu parallel. Es können Krystallreihen vorhanden sein, sie werden aber nicht bemerkt, weil sie nahezu senkrecht zur Schlifffläche stehen. Im zweiten Fall sind die Krystalle in Reihen oder Zeilen geordnet und diese sind von der Schlifffläche in schiefem Winkel durchschnitten, so dafs dem Beobachter die Grenzlinien der Krystallreihen deutlicher erscheinen als die Grenzlinien der nach einer Richtung hin übereinander geschobenen Krystalle. Bei doppelter Schiefe der Reihen entstehen Übergänge zu geschupptem Gefüge. Beide Fälle kommen vielfach an Kupfer und Silber vor. Der dritte Fall ist am häufigsten und in vollkommenster Ausbildung an gegossenen Platten von rhomboëdrisch krystallisierenden Metallen zu finden (Zinn, Zink, Antimon). Er setzt Anordnung in Reihen oder Pfeilern voraus, die nahezu senkrecht zur Fläche des Schliffes stehen; die Rhomboëder scheinen alsdann über- und zwischeneinander geschoben, mit einer ihrer Ecken hervorragend. — Dafs ab und zu radialsphärolithische Drusen das regelmäfsige Gefüge unterbrechen, ist weiter oben bereits erwähnt worden.

Legierungen zeigen mehr Abwechslung. Sehr verbreitet ist ein Maschenwerk, in welchem die spärlich vertretene Zwischensubstanz wie Fäden eines etwas unregelmäfsigen schlaffen Netzes erscheint (krystallisierter Feilenstahl, kupferreiche Legierungen von Gold, Silber, Zinn).*) Bei zunehmender Menge der Zwischensubstanz erscheinen die Ränder derselben verwaschen, die zwischenliegenden Felder abgerundet: es entsteht ein Pflastersteingefüge. Wird dieses sehr feinkrystallinisch, so geht es in das körnige Gefüge des grauen Eisens über. Gestricktes Gefüge neigt in Legierungen zum dendritischen, durch Ansätze zu rechtwinkliger

*) In den genannten Kupferlegierungen erfüllt eine leichtflüssige, fast amorphe Legierung die schmalen Fugen zwischen kupferreichen Krystallen. In Graueisen und Weifseisen kommt eine andere Verteilung vor: leicht schmelzbares Carbid füllt die Maschenräume eines Krystallgewebes von fast reinem Eisen, das auf geätzten Schliffen als Netzwerk erscheint.

Verzweigung (Bronze mit 10—20% Zinn, Messing). Geschupptes Gefüge ist in Legierungen recht selten, etwas derartiges ist hin und wieder in Spiegeleisen zu finden. Eigentlich porphyrisches Gefüge, d. h. ringsum ausgebildete Krystallindividuen in mikrokrystallinischer, scheinbar amorpher Masse, ist bis jetzt nicht angetroffen. Dagegen recht häufig drusiges Gefüge: strahlige Anhäufungen, auch regelmäfsige Verwachsungen von Mikrolithen in mikrokrystallinischer, mehr oder weniger körniger Masse (Zink mit 2—10% Platin, Zinn mit 10% Kupfer). Bei weitgehender Ausbildung dieses Gefüges entsteht ein Mikrolithenfilz (Hartblei, Aluminiumkupfer mit 8—15% Al, feinstrahliges Weifseisen). Als besondere Eigentümlichkeit, bis jetzt nur in Legierungen angetroffen, ist stängeliges und faseriges Gefüge zu erwähnen, auf prismatische, dem rhombischen oder monoklinen System angehörige Krystallform weisend. Es kann auftreten mit dendritischer Verzweigung, in reichlicher, körnig-krystallinischer Zwischenmasse (roher Cementstahl, 20prozentiges Ferrochrom), oder ohne Verzweigung, mit spärlicher Zwischensubstanz (hochgradiges Ferrochrom, Ferromangan und Ferroaluminium).

2. Gewalztes, gezogenes und geschmiedetes Metall. Durch Auswalzen geht Maschengefüge zunächst in geschupptes, später, durch Streckung nach zwei Richtungen, in schieferiges Gefüge über. Geätzte Schliffe zeigen im ersten Fall Zickzack, im zweiten Fall Wellenlinien, die breiter und verwaschener ausfallen in dem Mafse, wie die mechanische Bearbeitung fortschreitet (Fig. 13—18). Für Beobachtung dieser Vorgänge sind Legierungen von Kupfer mit 4—6% Zinn oder mit ebensoviel Silber sehr geeignet. Für das silberhaltige Kupfer ist Ätzen unnötig, Anlassen bis dunkelrot läfst die silberreichen Bänder sehr deutlich, in weifs und hellgelb, hervortreten.

Ziehen bringt faseriges Gefüge zuwege, durch feine, hin und wieder absetzende Parallellinien angedeutet. Sie lassen sich besonders gut auf Längsdurchschnitten von starkem Messingdraht durch Kochen mit Kalilösung sichtbar machen.

Ist das Metall zum Teil durch Schmieden, zum Teil durch Ziehen oder Walzen gestreckt, so kommt ein gewellt faseriges Gefüge zustande, wie im Puddeleisen (Fig. 116), wo es mit Schlieren und Knauern von Schlacke und von krystallinischem Eisen durchsetzt ist. Blofses Schmieden kann zu verworren faserigem filzigen Gefüge führen, wie es in geschmiedetem Kupfer (Fig. 79) angetroffen

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

wird. Andauernde Bearbeitung von schlackenfreiem Metall, sei es durch Walzen oder mit dem Hammer, unter wiederholtem Ausglühen, liefert schliefslich ein feinkörniges Gefüge, ohne erkennbare Krystallumrisse und ohne vorherrschende Richtung der Fugen (bestes Kupfer, Nickeline, Mangankupfer, bearbeitetes Nickel und Flufseisen).

13. Härteprüfung. Von vorläufiger Prüfung der Härte, während des Schleifens, ist bereits die Rede gewesen. Eine genauere Prüfung ist mit scharf gespitzten Nadeln von verschiedener Härte auszuführen, welche in den Schliff eingestochen und nach Art eines Grabstichels vorgeschoben werden. Ist die Nadel weicher, als der Schliff, so gleitet sie; bei gewaltsamer Behandlung stumpft die Spitze sich ab und biegt um; ist die Nadel härter, so dringt sie ein und man sieht das Metall sich vor derselben aufstauchen. Allerdings ist einige Übung erforderlich, um rasch und sicher zu arbeiten, da alle ausgeführten Bewegungen in dem mikroskopischen Bilde in entgegengesetzter Richtung vorgehen, man gewöhnt sich indessen recht bald daran, und gelangt dahin, Objekte von 0,05 mm mit Sicherheit zu prüfen und sowohl die Schliffe als auch die Nadeln nicht unnötig zu schädigen. Man bringe die Nadel, ein wenig abwärts geneigt, unter das Objektiv, so, dafs sie dessen Fassung streift, senke die Spitze ein wenig und bewege sie hin und her, bis man den Schatten der Nadel im Gesichtsfeld wahrnimmt. Jetzt senkt man langsam

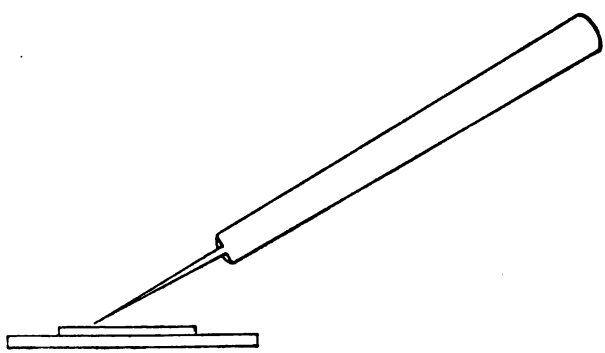


Fig. 3. Härteprobe. Wahre Gröfse.

und bringt zugleich die Spitze über den anzustechenden Punkt. Man sieht dann neben- und untereinander die Spitze und ihr Spiegelbild, und ist damit in Stand gesetzt, den getroffenen Punkt und den Augenblick der Berührung mit Sicherheit anzugeben.

Das hauptsächliche Erfordernis ist die Anfertigung der Nadeln, die man mit Siegellack in Stäbchen von Bleistiftstärke befestigt, auf welche man dann Namen und Härte des Metalles schreibt. Um für die Bestimmung der Härte einen zuverlässigen einheitlichen Anhalt zu haben, ist es geboten, keine willkürlichen Skalen zu nehmen, sondern von den Mineralien der Mohs'schen Härteskala*) auszugehen, die bei Mineralogen allgemein in Gebrauch, und in jeder Mineralienhandlung von zuverlässiger Beschaffenheit zu erhalten ist. Zu erster Orientierung mögen hier einige geeignete Metalle genannt werden, mit Angabe ihrer Härte nach dieser Skala. Blei, H = 1; Zinn, H = 1,7; eisenhaltiges Zinn, H = 2; Hartblei, H = 1,5—2,2; Zink, H = 2,5; Kupfer, H = 3; Messingdraht, H = 3,1; Kanonenbronze, H = 3,3; Bronze mit 12% Sn, H = 3,5; Bronze mit 18% Sn, H = 3,7; Eisendraht, H = 3,7—3,9; Nähnadeln, H = 5—5,5; dieselben, angelassen bis Gelb 3. Ordnung, H = 4; angelassen bis Blau 2. Ordnung, H = 5; Stahl für Metallbohrer, angelassen bis Gelb 1. Ordnung, H = 6; Chromstahl, H = 6,2—6,5; Ferrochrom, 50% Cr, H = 7—7,3. Gewalztes und gezogenes Metall bedarf nur der Bearbeitung mit Feile und Schleifstein; Hartblei und Bronze schmelzt man auf Holzkohle, in welcher man mit der Messerspitze eine Furche von 2 mm Breite und Tiefe gemacht hat. Man drückt das dünnflüssige Metall mit dem Hammer in diese Furche, wodurch es geformt und zugleich möglichst kleinkrystallinisch gemacht wird. Die gewonnenen Stängelchen richtet man dann mit der Feile zu, wobei immer das eine oder andere brechen wird. Kurze Stückchen lötet man mit Zinn an schräg abgefeilten Messingdraht und richtet sie mit diesem zu. Will man über 6,5 hinausgehen, so verfährt man in ähnlicher Weise mit möglichst dichten Stückchen von hochgradigem Ferrochrom, die man mit Münzsilber und Borax an dicken Eisendraht lötet und auf diesem mit Schmirgel und Wasser zurichtet. Von jedem der Metalle verfertigt man noch ein flach gefeiltes und geschliffenes Plättchen, das zur Gegenprobe bei der Bestimmung der Härte dient. Diese kann vorgenommen werden, wenn die Nadeln aus dem Groben zugespitzt sind. Man sucht herauszufinden, welches Mineral der Härteskala auf einer glatten Spaltfläche oder auf fein mattgeschliffener Fläche von einer der Nadeln unter

*) Talk = 1, Steinsalz = 2, Kalkspath = 3, Flufsspath = 4, Apatit = 5, Feldspath = 6, Quarz = 7, Topas = 8, Korund = 9.

gelindem Druck spurenhaft geritzt wird. Etwa losgetrennten Staub und Splitterchen beseitigt man mit Pinsel oder Wischtuch und sucht die feinen Kratzer mit der Lupe. Ist die Nadel weicher als das Mineral, so hinterläfst sie auf fein matter Fläche metallischen Strich, ohne Ritz oder Splitterung. Hat man die gewünschte Annäherung gefunden, so kehrt man den Versuch um, d. h. man versucht, mit einer scharfen Ecke des Minerals das flach gefeilte, zu der Nadel gehörige Metallstück zu ritzen. Dabei wird man, beispielsweise, finden, dafs Kupfer auf Kalkspath Abschilferung, aber keine rechten Kratzer, Kalkspath auf Kupfer eine sehr geringe Ritzung zuwegebringt; dafs Messing von Kalkspath nicht geritzt wird, während es auf dem Kalkspath eine deutlichere Spur hinterläfst als Kupfer. Also: Kupfer = 3, Messing ein wenig härter, was dann unter dem Mikroskop auf geschliffenem Kupfer bestätigt wird. Decimalen schätzt man nach der Breite und Tiefe der Kratzer, die bei Versuch und Gegenversuch erhalten sind. Beispielsweise hat man gefunden, dafs eine Nadel von Kanonenbronze Kalkspath mit Leichtigkeit ritzt, dagegen auf Flufsspath gleitet. Man kehrt nun die Sache um, und findet, dafs Flufsspath die Kanonenbronze doppelt so stark ritzt, als diese den Kalkspath. Hiernach bestimmt sich dann die Härte der Kanonenbronze zu 3,3. Hat man auf diese Weise drei oder vier Nadeln zwischen H = 3 und H = 4 bestimmt, so werden diese noch untereinander verglichen, wofür man eine ihrer Seitenflächen auf einem Wetzstein glättet, um auf dieser unter dem Mikroskop ritzen und Breite und Tiefe der Kratzer vergleichen zu können.

Härteprüfungen an Metallen und Legierungen müssen noch in grofser Zahl und von recht vielen Beobachtern ausgeführt werden, denn es ist kaum glaublich, wie weit die landläufigen Angaben von den Ergebnissen der soeben beschriebenen Härteprobe abweichen. Es liegt das zum Teil an Unkenntnis, zum Teil an unbestimmtem Sprachgebrauch und unklaren Vorstellungen von dem, was man unter „Härte“ verstehen will. Für Mineralien, die der Mehrzahl nach ziemlich spröde sind, ist dies verhältnismäfsig leicht festzustellen, anders ist es bei Metallen, wo Festigkeit und Dehnbarkeit mit der Härte zusammenwirken, mechanischen Eingriffen Widerstand zu leisten. — Ganz allgemein übersieht man, dafs viele Legierungen Gemenge ungleich harter Substanzen sind, deren Härten oft recht

weit auseinander liegen — in Glockenbronze z. B. 3,6 und 4,2. Man würde ebensogut von der Härte eines Telegraphenkabels sprechen können, als von der Härte einer solchen Bronze. Daneben wird vielfach Härte und Widerstand gegen Abreibung und Abschaben (Feilen) als gleichbedeutend angesehen, und dies hat zu argen Übertreibungen Anlafs gegeben. Glockenbronze gilt für sehr hart, kaum zu feilen, in Wirklichkeit ist sie mühsam zu feilen, weil sie elastisch und von feinem Gefüge ist, infolge davon unter der Feile glatt und nur unter Anwendung von starkem Druck tief zu ritzen. Ihre gröfste Härte liegt der des Flufsspathes nahe, weit unter der Härte von Feilenstahl (6—6,2). Eins der merkwürdigsten Beispiele von diesen Verwechslungen findet man in den Angaben über die Eigenschaften des viel besprochenen, schier sagenumwobenen 10 prozentigen Aluminiumkupfers (Aluminiumbronze). Diese Legierung soll härter sein als gewöhnliche Bronze (Debray), nach anderen so hart wie Eisen. Macht man den Versuch, so zeigt sich, dafs sie von Bronze mit 8% Zinn ebenso tief geritzt wird, wie diese von Eisen, und bei genauerer Prüfung wird ihre Härte gleich der von Messing gefunden, nur wenig höher, als die von reinem Kupfer. Allerdings feilt Aluminiumkupfer sich langsam und mit auffallend glatter Fläche, es übertrifft hierin das Eisen und steht auf gleicher Stufe mit ausgeglühtem Stahl. Die Ursache dieses Verhaltens ist indessen nicht ungewöhnliche Härte, sondern filziges Gefüge und ungewöhnliche Festigkeit (60 kg gegen 40 kg bei Eisen), welche das Losreifsen von Feilspänen in hohem Mafse erschwert. Es kommt aber nicht darauf an, wie tief die Ritzung ausfällt oder wie viel abgerieben wird, sondern es handelt sich lediglich darum, ob das zu untersuchende Material überhaupt durch ein anderes, mit dem es verglichen werden soll, angestochen oder geritzt wird. Wohl wäre es bequem, dem täglichen Sprachgebrauch zu folgen, dem alles für hart gilt, was auf der Werkbank schwer zu bearbeiten ist, aber alsdann müfste Kautschuck als eine der härtesten Substanzen gelten, weil er von der Feile gar nicht angegriffen wird und der Abreibung durch Schleifen zehnmal mehr Widerstand bietet als Basalt.

14. Beziehungen zwischen Gefüge, Härte und Biegsamkeit. Untersucht man die Härte von gewalztem und gezogenem Metall, so begegnet man alsbald einem scheinbar widersprechenden Ver-

halten. Man spricht von hartgezogenem Draht, von federhartem Blech, und doch läfst die soeben beschriebene Härteprobe keinen nennenswerten Unterschied zwischen hartgezogenem und geglühtem Draht, von gehämmertem und geglühtem Blech wahrnehmen. Das Gefüge scheint überhaupt von untergeordneter Bedeutung für die Härte, denn es ist auch kein nennenswerter Unterschied zwischen grobkrystallinischem, gegossenem Kupfer und zwischen feinkörnigem, geschmiedetem Kupfer zu finden. Ganz anders ist es mit der Festigkeit und Biegsamkeit bestellt, die in hohem Mafse vom Gefüge abhängen. Bruchfestigkeit und Biegsamkeit werden durch Krystallisation vermindert, in um so stärkerem Mafse, je gröfser die Krystalle werden. Dabei nimmt die Steifigkeit zu, d. h. das Biegen oder Aushämmern von krystallisiertem Metall erfordert gröfseren Kraftaufwand als die gleiche Bearbeitung von körnigem Metall. Besonders auffallend ist dies bei Zinn und Blei, die durch Pressen beträchtlich geschmeidiger werden, am auffallendsten und allgemein bekannt ist das ungleiche Verhalten von gegossenem und gewalztem Zink. An Kupfer ist der Unterschied weniger auffallend als an Blei und Zinn, an Messing, Neusilber, Bronze wird er verdeckt durch die „Federhärte", die bei diesen sehr bald, und besonders stark auftritt. Federhartes Messing ist ausgezeichnet durch Elastizität und Steifigkeit, die Festigkeit hat stark zugenommen, die Dehnbarkeit ist vermindert. Es feilt sich langsam und glatter als gegossenes Messing, unter dem Drehstahl giebt es dünne, eng gerollte und geknitterte Späne. Nimmt man statt des Drehstahls einen Gravierstichel, so zeigt sich, dafs gegossenes, hartgewalztes und nach dem Auswalzen geglühtes Messing bei leichtem Überfahren in gleicher Weise geritzt wird, versucht man aber, tiefere Furchen zu stechen, so zeigen sich grofse Unterschiede. Das gegossene Metall gestattet tiefes Eindringen, bei dem Vorschieben der Spitze leistet es ungleichmäfsigen Widerstand und giebt mäfsig gerollte bröckelnde Späne. Geglühtes Blech gestattet tiefes gleichmäfsiges Eindringen, es giebt lange, gerollte Späne. Federndes Blech erfordert viel gröfseren Kraftaufwand, bei gleich starkem Druck giebt es sehr dünne, dicht und kraus aufgerollte Späne. Macht man denselben Versuch mit dickem Blech, das auf einer Seite befeilt ist, so zeigt dieses auf der befeilten Seite weniger Widerstand. Es treten hier gesteigerte Elastizität und Spannung des gewalzten Metalls nebeneinander auf, die

eine der Pressung, die andere vornehmlich der ungleich auf den Querschnitt verteilten Streckung zuzuschreiben. Es war von besonderem Interesse, an zwei, von Prof. Spring in Lüttich zur Verfügung gestellten Cylindern von Messing, das durch Kompression eines Gemenges von Kupfer- und Zinkfeilicht hergestellt war, diese Beobachtungen zu wiederholen. Beide Cylinder, der eine mit 10, der andere mit 30% Zink, zeigten in höchstem Maſse die Steifigkeit des federharten Messings, bei dem Sägen und Feilen glaubte man Eisen vor sich zu haben, dabei ergab die Ritzprobe gleiche Härte mit gegossenem Messing. Dehnbarkeit auſserordentlich gering. Ein ähnliches, obwohl nicht so auffallendes Verhalten zeigt Messing, das unter Prägstempeln gepreſst ist. Es ist also die Zusammendrückung, nicht die Streckung, welche die Vermehrung der Elastizität hervorbringt, dann ist aber zu erwarten, daſs ein eckiger Körper, der in das Metall eingetrieben wird, in seiner nächsten Umgebung dieselbe Steigerung der Elastizität hervorbringen wird. Ist die Spitze scharf genug, so wächst hier der Druck ins Unendliche; wird sie nicht durch den Gegendruck des Metalles gestaucht und abgestumpft, was von dem Verhältnis der Elastizitätskoëffizienten abhängt, so muſs sie einsinken und dabei das Metall in ihrer nächsten Umgebung zusammenpressen und zum Ausweichen nötigen, bis dessen durch Pressung vermehrte Elastizität dem verminderten Druck auf die Flächeneinheit das Gleichgewicht zu halten vermag. Es liegt auf der Hand, daſs dies Gleichgewicht eher, nach weniger tiefem Einsinken, wird erreicht werden, wenn die Elastizität des Metalles durch anderweitige Pressung bereits auf einen höheren Grad gebracht war. Härteprüfung nach dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verfahren wird hiernach stets ein Resultat ergeben, welches der Härte von gepreſstem Metall entspricht. Um den Unterschied zwischen der Härte von gegossenem, gepreſstem und geglühtem Metall festzustellen, würde man das Einsinken einer möglichst harten konischen Spitze, oder richtiger, die Tiefe der von ihr hervorgebrachten Eindrücke zu messen haben. Dies Verfahren würde schwerlich mikroskopischer Beobachtung anzupassen sein.

Wird die, in das Metall eingetriebene Spitze vorwärts bewegt, so wird das gepreſste Metall über das unter ihm liegende, nachgiebigere hinweggeschoben, unter Zerreiſsung des letzteren. Man sieht dies an geschmeidigem Kupfer oder Eisen, das mit einer

stumpfen Feile oder einem stumpfen Drehstahl bearbeitet wurde. In grobkrystallinischen Metallen oder Legierungen ist der Vorgang etwas anderer Art. Die Zähne der Feile oder die Spitze des Drehmeifsels dringen in Krystallfugen oder in nachgiebige Gefügeteile ein und bei dem Vorschieben erfolgt nun Lostrennung von Krystallen längs Fugen und Spaltungsflächen (im Zinn und Zink), Zerbrechen der unbiegsamen, spröden Zwischensubstanz (Geschützbronze und ähnliche Legierungen). Werden solche Metalle durch Abschrecken feinkrystallinisch gemacht, so ändert sich auch ihr Verhalten unter der Feile, diese vermag nun nicht mehr tief einzudringen, die abgeschreckten Metalle feilen sich mühsamer und mit glattem, kaum gerieftem Strich, sie sind durch das Abschrecken scheinbar härter geworden.

Die brüchige Beschaffenheit grobkrystallinischer Metalle wird wohl auf zwei Ursachen zurückzuführen sein, auf die bereits besprochene Spannung der Krystallfugen, die in Zusammenziehung während des Erstarrens ihren Grund hat, und daneben, wohl nicht zum wenigsten auf Ausscheidung von Verunreinigungen. Es ist leicht einzusehen, wie die Anhäufung derselben mit dem Wachstum der Krystalle zunehmen mufs, und denkt man noch daran, dafs die Mehrzahl der seltenen Mineralien aus ungewöhnlich grobkrystallinischen Graniten (Pegmatiten) stammt, während Porphyr und gewöhnlicher Granit, bei gleicher Zusammensetzung, arm an derartigen Vorkommnissen sind, so scheint diese Erklärung recht annehmlich. Legierungen sind dieser nachteiligen Nebenwirkung der Krystallbildung viel weniger ausgesetzt. Eine leichtflüssige, schwer krystallisierende Mutterlauge kann die Ausscheidung von Verunreinigungen hintanhalten, es sei durch reduzierende, es sei durch auflösende Wirkung. Sie kann Spannungen ausgleichen und Kontraktionsspalten ausfüllen und verkitten. Nimmt ihre Menge zu, so kann sie durch Steifigkeit und Sprödigkeit schädlich werden, auch durch Spannungen, die in ihr selbst auftreten. Als ein bekanntes Beispiel von Spannung in Kittsubstanzen, und von ihrer Wirkung, möge das Verhalten von Leim herangezogen werden, welcher in dünner Lage vortrefflich, in dicker Lage schlecht bindet, es sei denn, dafs die dicke Lage durch Einlegen eines weitmaschigen Gewebes unterbrochen wird.

Es erübrigt noch, die gewonnenen Gesichtspunkte auf die Veränderungen der Biegsamkeit anzuwenden. Dafs Krystallisation Me-

talle weniger biegsam macht, ist wohl auf die eckige Gestalt der Gefügeteile zurückzuführen. Soll Biegung erfolgen, so ist dieselbe mit erheblicher Formveränderung der Krystalle und Trennung ihrer Fugen verknüpft (Knirschen von Zinn und Zink). Die Herstellung polyëdrischer Formen mufs die Steifigkeit vermindern. Möglichst kleine Polyëder, durch genügende Adhäsion aneinander gebunden, würden ein Material von idealer Biegsamkeit und Dehnbarkeit geben. Inwieweit, und durch welche Mittel die Technik dieser Anforderung genügen kann, wird sich bei Besprechung der einzelnen Metalle zeigen. Hier genüge es, darauf zu weisen, dafs durch Streckung die Polyëder alsbald zu Plättchen, Bändern und Fäden umgestaltet werden, und dafs, infolge ungleicher Verteilung der Streckung auf den Querschnitt gewalzter und gezogener Stücke, eine Spannung hinzukommt, die viel dazu beiträgt, die Festigkeit in der Richtung der Streckung zu vergröfsern. Die Steifigkeit mufs dabei zunehmen, weil ein um so gröfserer Teil der auf das Biegen verwendeten Arbeit für Formveränderung der Gefügeteile und für Überwindung ihrer Adhäsion verbraucht wird, je mehr dieselben durch Pressung einander genähert und je gröfser durch die Streckung ihre Berührungsflächen geworden sind.

15. Chemische Untersuchung. Die chemische Untersuchung von Legierungen kann in zweierlei Weise ausgeführt werden, jenachdem man die mikroskopische Besichtigung der mit Reagentien behandelten Schliffe oder die chemische Analyse von Lösungen voranstellt. Das erste Verfahren ist erst nach einzelnen Richtungen ausgearbeitet, in betreff des zweiten verweise ich auf den bezüglichen Abschnitt im zweiten Teil meiner Anleitung zur mikrochemischen Analyse.*)

Für das erste Verfahren ist angenäherte Kenntnis der Zusammensetzung wünschenswert, wenngleich nicht unumgänglich. Alsdann sind Ätzmittel anzuwenden, die nur auf einzelne Bestandteile der Legierung wirken, und zwar in solcher Weise, dafs ihre Wirkung auf dem Schliff unter dem Mikroskop leicht und sicher wahrzunehmen ist. Die Wirkung kann hierin bestehen, dafs ausschliefslich, oder doch ganz vorwiegend, einer der chemischen Bestandteile gelöst wird; wir haben dann ein spezifisches Ätzmittel, welches auf in-

*) Analyse microchimique, in Frémy, Encyclopéd. Chim., T. IV. Dunod, Paris. A manual of microchimical analysis. Macmillan & Co., London.

homogenen Metallstücken, je nach Anhäufung des betreffenden Bestandteiles, Vertiefungen oder Mattätzung hervorbringen wird.

Ferner können wir uns Reagentien vorstellen, die nicht lösend, sondern nach Art der Färbungsmittel wirken, sie werden auf einem oder mehreren Bestandteilen auffällige und charakteristische Veränderungen von Farbe oder Glanz hervorbringen.

Endlich sind noch Reagentien ins Auge zu fassen, welche auf einen der Bestandteile als Lösungsmittel und gleichzeitig auf einen anderen als Färbungsmittel wirken.

1. Ätzmittel, die nur ein Metall angreifen, sind bis jetzt nicht bekannt. Kehrt man die Frage um, und sucht nach Lösungsmitteln, die einen der Bestandteile nicht, oder nur wenig angreifen, so gehört eine ansehnliche Zahl von Ätzmitteln in diese Klasse.

Für Legierungen von Kupfer mit Zink und Zinn kommen zunächst Kali- und Natronhydrat in Betracht. Sie greifen Kupfer gar nicht an, dagegen Zink von 6%, Zinn von 8% aufwärts. Steigt der Gehalt an Zink oder Zinn über 50%, so ist auch Essigsäure zu brauchen, welche unter diesen Umständen das Kupfer nicht angreift. Diese Ätzmittel wirken langsam, aber zuverlässig.

Für Silberkupferlegierungen ist Ammoniak ein langsam wirkendes Lösungsmittel des Kupfers. Auf Bronze ist Ammoniak nicht zuverlässig. Es löst zunächst Kupfer, später greift die ammoniakalische Kupferlösung auch das Zinn an.

Aus Legierungen des Eisens kann oft durch Salzsäure, unter Zuhilfenahme von Salpetersäure oder Kaliumchlorat, ein grofser Teil des Eisens herausgeätzt werden, jedoch kommt man hier fast immer in die Lage, zu weiterer Untersuchung durch fraktionierte Analyse greifen zu müssen. —

2. Von Reagentien der zweiten Klasse sind durch Martens mehrere Metallsalze in Gebrauch genommen. Versuche, die ich selbst in dieser Richtung unternommen habe, sind nicht erfolgreich gewesen.

3. Als Reagentien der dritten Klasse sind zu nennen:

Jod, in Jodwasserstoffsäure, löst Zinn und Zink, färbt Blei durch einen Überzug von gelbem Jodid (PbJ_2). Auf Hartblei angewendet, löst es Antimon, das schliefslich als rotes Antimonjodid (SbJ_3) auskrystallisiert, und färbt das Blei. Silberhaltiges Blei wird

gleichmäfsig gelb, Auskochen mit Wasser löst PbJ_2, während blafsgelbes AgJ zurückbleibt.

Polysulfurete der Alkalimetalle lösen Zinn sehr schnell. Antimon und Zink werden kaum angegriffen. Blei wird schwarzgrau, schillernd, Kupfer wird sehr schnell schwarzbraun gefärbt.

4. Fraktionierte Analyse, nach dem zweiten Verfahren, kann überall zur Anwendung kommen, wo durch Ätzung ein Relief von mehr als 0,1 mm Tiefe beschafft werden kann. Sie ist von hervorragender Bedeutung für Legierungen des Eisens, wo die Formen, Färbungen, Härteunterschiede und das Verhalten gegen Lösungsmittel zu sicherer Unterscheidung der zahlreichen Beimengungen nicht ausreichen.

Schliffe, die für fraktionierte Analyse dienen sollen, müssen tadellos eben sein. Diese Vorbedingung ist streng innezuhalten. Das Ebenschleifen wird am leichtesten erreicht, wenn die Schliffe bei dem Rohschleifen ein wenig hohl ausgefallen sind. Ob sie völlig flach sind, erkennt man daran, dafs sie alsdann gleichmäfsig Politur annehmen. Bleibt in der Mitte ein halb mattes Fleckchen, so hat das nicht viel zu bedeuten. Sorgfältiges Feinschleifen und Polieren ist unnötig, ein paar feine Kratzer schaden nicht, und mittelmäfsige Politur ist vollkommen ausreichend.

Für Weifseisen, Ferromangan, Ferrowolfram u. s. w. wird mit starker Salzsäure, unter Zusatz von etwa 5% Salpetersäure der Anfang der Ätzung gemacht. Tritt Wasserstoffentwickelung auf, so nimmt man die Ätzflüssigkeit mit einem, zur Pipette ausgezogenen Glasröhrchen auf, erhitzt sie in einem Schälchen oder Porzellantiegel mit ein wenig Salpetersäure bis zu völliger Oxydation und trägt sie wieder auf, nötigenfalls mit Zusatz von Salzsäure. Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung wird die Lösung in einem Kapillarrohr für spätere Untersuchung bei Seite gelegt, der Schliff gespült, mit Filtrierpapier, dann mit einem reinen Lappen abgerieben und unter schwacher Vergröfserung (30—40 fach) besichtigt. Sind die hervorragenden Teile hellglänzend, so wird Salzsäure mit 8—10% Salpetersäure aufgetragen, und weiter verfahren, wie bei der ersten Ätzung. Man kann fortfahren, bis die hervorragenden Teile angegriffen werden, man verwirft in diesem Fall die letzte Lösung. Weifseisen verträgt 2, bisweilen 3 Ätzungen, Dauer der Behandlung etwa eine Stunde. Ferrochrom verträgt mehr als 20% Salpeter-

säure und kann 1,5 mm tief geätzt werden. Ohne Zweifel würde man hier Material für quantitative Analyse gewinnen können. Für Bronze, Siliciumkupfer, Aluminiumkupfer wendet man Salpetersäure von 1, 2 s. G. an, für Bronze auch Chlorammonium, in starker Ammoniakflüssigkeit gelöst. Man darf die Kupferlösung nicht allzu konzentriert werden lassen, weil sonst viel Zinn gelöst wird. Durchweg wird man sich mit einer Tiefe von 0,2 mm begnügen müssen.

Zinn-Bleilegierungen mit vorherrschendem Zinn werden mit starker Salzsäure geätzt, unter vorsichtigem Zusatz von Salpetersäure. Das Blei wird oberflächlich in Chlorblei verwandelt. Man kann es fast ganz vor Auflösung schützen, wenn man der Ätzflüssigkeit eine Spur Schwefelsäure zusetzt. Die Tiefe der Atzung kann bis 0,5 mm betragen. Letternmetall und ähnliche bleireiche Legierungen ätzt man mit Salpetersäure 1, 2 s. G., mit ebenso viel Wasser verdünnt. Die Ätzung dauert 2—3 Stunden. Tiefe wie bei Bronze.

Es gilt nun, zuverlässige Proben von den hochgeätzten Teilen der Schliffe zu nehmen. Dies geschieht durch Abschleifen auf ebenen, mattgeschliffenen Flächen. Für weichere Metalle, Bronze eingeschlossen, reicht mattes Glas aus. Nur darf man nicht unbesehen ein Stück matten Fensterglases verwenden, denn dieses ist gewöhnlich nichts weniger als eben. Nötigenfalls schleift man zwei Stücke aufeinander, mit Schmirgel und Wasser, bis eins von beiden ein gleichmäfsiges Matt zeigt. Für harte Eisenlegierungen mufs Achat benutzt werden. Zu qualitativen Proben genügt der Boden eines Achatmörsers, den man auf einer Platte von Eisen oder Kupfer, im Notfall auf Glas, eben schleift. — Man reinigt die geätzten Schliffe durch Abbürsten unter Wasser, welchem man ein paar Tropfen Säure zugesetzt hat, dann noch mit reinem Wasser, und schleift nun, trocken, oder mit einem einzelnen Tropfen Wasser, auf dem matten Glas oder Achat, bis diese einen Anflug von Metallpulver zeigen. Letzteres wird dann schliefslich durch geeignete Lösungsmittel der Untersuchung zugänglich gemacht, die mittels Lötrohrproben oder nach mikrochemischen Methoden auszuführen ist.

16. Chemische Konstitution von Legierungen. Beziehungen zur Krystallform und zu physischen Eigenschaften.

Erscheinungen, wie die Verflüssigung von Blei in geschmolzenem Zinn bei einer Temperatur, die unter dem Schmelzpunkt des

Bleies liegt, und wie die Verunreinigung von geschmolzenem Zinn durch andauernde Berührung mit Kupfer und selbst mit Eisen, führen zu der Vorstellung von Auflösung des einen Metalles in dem anderen. Dagegen drängt die breiige Beschaffenheit, welche viele Legierungen während des Erstarrens zeigen (Blei mit Zinn und mit Wismut, viele Amalgame) und die Saigerungserscheinungen von Kupfer-Zinn und Kupfer-Silberlegierungen, sowie unerwartete Änderungen der Härte (Kupfer-Zinn) und des Schmelzpunktes (Woods Metall) zu der Annahme, dafs viele Legierungen als Gemenge mehrerer chemischer Verbindungen nach festen Verhältnissen anzusehen seien. Die Angaben über diese Verbindungen, welche man in chemischen und metallurgischen Werken findet, sind zum grofsen Teil recht ungenügend; die Ursache hiervon ist hauptsächlich in Einseitigkeit der Untersuchung gelegen, die sich meistens auf eine Methode beschränkte.

1. Chemische Untersuchung kann das Verhalten gegen Lösungsmittel und die Fällung von Metallen durch Legierungen ins Auge fassen. Beispielsweise findet man die Angabe, dafs Kupfer-Zinklegierungen mit weniger als 50% Zink von verdünnten Säuren nicht angegriffen werden, und aus Kupferlösungen kein Metall fällen. Unter dem Mikroskop zeigt sich, dafs selbst bei einem Kupfergehalt von 85% noch Einwirkung stattfindet, freilich auf eine dünne, oberflächliche Schicht, und in dieser auf einen der Gemengteile beschränkt. Weitere Untersuchung ergiebt, dafs die Wirkung von Säuren und Salzlösungen auf Legierungen nicht allein von der Zusammensetzung der letzteren, sondern daneben von ihrem Gefüge beeinflufst werden. Körnig krystallinische und grob faserige Metallmassen werden stark angegriffen, auch dann, wenn nur wenig leichtlösliche Substanz vorhanden ist, während eine geringe Quantität einer schwerlöslichen Legierung ausgiebigen Schutz verleihen kann, wenn sie als dünnes, zellenbildendes Fachwerk leichtlösliche Krystalle umhüllt (Bronze mit 4—6% Zinn).

Quantitative Analyse von Proben, an verschiedenen Stellen gröfserer Metallmassen entnommen, ist vielfach zur Anwendung gebracht worden, u. a. von Levol. Es bedarf keiner längeren Auseinandersetzung, um einzusehen, dafs dies mühsame und zeitraubende Verfahren bei einigermafsen feinkrystallinischen Legierungen nur über die mehr oder weniger gleichförmige Vermengung

von Krystallen und Mutterlauge Aufschlufs geben kann. Auch die Analysen von Aussaigerungen sind für den vorliegenden Zweck von geringem Wert, da diese Aussaigerungen als Mutterlaugen von veränderlicher Zusammensetzung zu betrachten sind.

Analysen von Krystallen aus Drusenräumen hohl ausgefallener Gufsstücke leiden fast sämtlich an mangelhafter Feststellung der Homogenetität. Oft ist nicht ersichtlich, ob dieselbe überhaupt in Erwägung gekommen ist. Es müfste vor der Analyse ermittelt werden, ob die Krystalle frei sind von Einschlüssen und Überzügen von Mutterlauge, ferner, ob sie nicht etwa vereinzelte Einsprenglinge sind. Beide Bedingungen sind keineswegs leicht zu erfüllen, weil optische Prüfung nur in beschränktem Umfang zu Hilfe genommen werden kann.

Isolierung von Krystallen mit Hilfe von Lösungsmitteln kann in gröfserem Umfange herbeigezogen werden, als bis jetzt geschehen ist, mufs aber mit Umsicht gehandhabt werden. Es empfiehlt sich, mehrere Lösungsmittel nacheinander in Anwendung zu bringen. Als Beispiel mag der krystallinische Rückstand angeführt werden, welcher nach Behandlung von silberhaltigem Zink mit verdünnter Schwefelsäure zurückbleibt. Derselbe enthält etwa 3% Zink mehr, als die Formel AgZn verlangt. Bringt man eins der silberglänzenden Kryställchen unter dem Mikroskop in starke Salzsäure, so sieht man kurz andauernde Gasentwickelung, die bei Erwärmen auf 50° nochmals schwach und für einige Sekunden auftritt. Eine gröfsere Quantität, in derselben Weise behandelt, zeigte die Zusammensetzung Ag_2Zn. Ob die Krystalle ursprünglich die Zusammensetzung AgZn gehabt haben, oder ob Krystalle von Ag_2Zn durch Einlagerung und Überzüge von zinkreicher Legierung annähernd auf die Zusammensetzung AgZn gebracht sind, wird nur durch eine gröfsere Zahl von Versuchen zu entscheiden sein.

2. Physische Untersuchung. Allgemein üblich ist die Untersuchung von Bruchflächen, leider in wenig umsichtiger, oft recht kritikloser Weise. Es wird nicht genügend beachtet, dafs der Bruch von Legierungen vorzugsweise einen der Gefügeteile zur Anschauung bringen mufs, denjenigen, welcher in höherem Grade dem Brechen ausgesetzt ist, und dafs ungleiche Färbung von Bruchflächen und gefeilten Flächen mit grofser Wahrscheinlichkeit Ausscheidung eines spröderen Gemengteiles vermuten läfst. Vollends verwerflich ist es,

von kantigen Bruchstücken mit annähernd ebenen Flächen auf grobkrystallinische Beschaffenheit zu schliefsen, wie u. a. bei der glasähnlich spröden Legierung Cu_3Sn (Riche) und bei der in Hellrotglut polygonal brechenden Legierung von Kupfer mit 10% Aluminium (Morin) geschehen ist.

Härteprüfung kann für das Aufsuchen von Verbindungen nach festen Verhältnissen sehr wohl verwendet werden, wenn in einer Reihe von Legierungen ein auffallendes Maximum der Härte zu finden ist. In entgegengesetztem Sinne ist ungleiche Härte verschiedener Stellen desselben Objekts zu deuten.

Untersuchung des spezifischen Gewichts kann nur im allgemeinen Andeutungen über das Zustandekommen chemischer Verbindungen geben, und daneben ein Urteil über die Gleichförmigkeit der Mischung.

Von mehr Bedeutung ist die Ermittelung der Schmelzungs- und Erstarrungstemperaturen, die bis 100° auseinandergehen können (bei Pb_3Sn: 280° und 187°), das Auskrystallisieren bestimmter Legierungen von verschiedenem Schmelzpunkt andeutend. Für Metalle von hohem Schmelzpunkt hat Osmond in analoger Weise den Gang des Erkaltens verfolgt und bei kohlenstoffhaltigem Eisen Stillstand des Pyrometers bei 800° nachgewiesen.

Viel Gewicht hat man auf Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der elektromotorischen Erregung und dem Leitungsvermögen gelegt (Matthiessen, Laurie). Auch hier ist wieder anzumerken, dafs neben der chemischen Zusammensetzung das Gefüge sich geltend macht. Was weiter oben über die Abhängigkeit des Verhaltens gegen Lösungsmittel gesagt ist, findet auch hier Anwendung. Damit ergiebt sich eine einfache Erklärung für die sonst rätselhafte Beeinflussung des Leitungsvermögens von Kupfer durch geringfügige Verunreinigungen.

3. Im Nachstehenden ist am meisten Gewicht gelegt auf die mikroskopische Untersuchung des Gefüges von krystallisierten Flächen und von geätzten Durchschnitten, und daneben auf Untersuchung der Härte und des Verhaltens gegen Ätzmittel. Dabei ist angenommen, dafs in einer Reihe von Legierungen mit Annäherung an eine Verbindung nach festem Verhältnis Gleichartigkeit des Gefüges sich geltend macht, das will sagen: die Legierungen werden durchaus krystallinisch oder dem Anschein nach amorph, und dafs

Änderung der Krystallform auf die Existenz einer Verbindung nach festem Verhältnis schliefsen läfst. Den letzten Satz möchte ich nicht in umgekehrtem Sinne in Anwendung gebracht sehen, dafs nicht an die Existenz derartiger Verbindungen zu denken sei, wenn keine Änderung der Krystallform nachgewiesen ist. Dasselbe gilt für Wendepunkte der Härte und des Verhaltens gegen Lösungsmittel und Metallsalze.

Ein vorzügliches Hilfsmittel ist fraktionierte Krystallisation aus Auflösungen, den Chemikern durch zahllose Anwendungen wohl bekannt, trotzdem, wie es scheint, auf Legierungen noch nicht angewendet. Es handelt sich darum, Lösungsmittel zu finden, welche keine dauernde Verbindung mit Bestandteilen der zu untersuchenden Legierungen eingehen. Als ein solches hat sich für eine Anzahl Kupferlegierungen das Blei bewährt. In Rotglut löst es Kupfer und Kupferlegierungen auf und läfst sie bei sinkender Temperatur auskrystallisieren. Das Blei wird unter Cyankalium geschmolzen, die Hitze, welche ein Hugershoff-Brenner giebt, ist für das Auflösen von kupferreicher Bronze, und wenn man etwa 20 Minuten lang volle Hitze giebt, auch für Aluminiumkupfer und für reines Kupfer ausreichend. Bringt man statt Bronze Kupfer und Zinn zu dem glühenden Blei (10 T. Cu, 1 T. Sn, 50 T. Pb) und nimmt den Rest des Kupfers aus dem Metallbade, wenn die Hälfte verflüssigt ist, so zeigt sich auf dem Durchschnitt, dafs Zinn aufgenommen wurde, ohne dafs Schmelzung eintrat. Den besten Beweis hierfür erhält man mit einem U förmig gebogenen oder aufgerollten Kupferblech, welches mit angefressenen Kanten, aber mit unveränderter Biegung zum Vorschein kommt, oberflächlich in gelbe Bronze umgewandelt, die weiter einwärts in Rotbronze und in unverändertes Kupfer übergeht. Das Metall hat nicht allein die Farbe und Härte, sondern auch das charakteristische Gefüge von Bronze angenommen, so dafs an der Bildung einer normalen Legierung durch Absorption eines flüssigen durch ein festes Metall kein Zweifel bestehen bleibt. Der Vorgang ist der Bildung von festen Amalgamen ähnlich, läfst sich aber weiter ins Einzelne verfolgen.

Das Blei lasse man in 10 Minuten bis zur Erstarrung abkühlen. Der Bleiklumpen erweist sich an seiner oberen Fläche hart, an der unteren weich. Die obere Hälfte ist mit Kryställchen von Bronze gespickt, die um so zahlreicher sind und sich um so mehr zu kry-

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

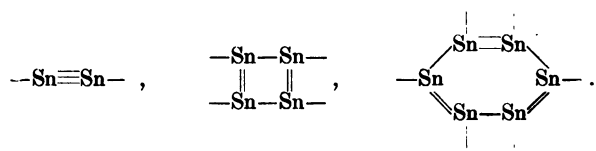
stallinischen Körnern und Kügelchen vereinigt haben, je länger das Erhitzen gedauert hat. In der unteren Hälfte sind die Kryställchen spärlicher und kleiner. Ohne Frage ist die Bronze unter dem Erkalten ihrer Lösung in Blei auskrystallisiert, in ähnlicher Weise, wie etwa Kaliumchloroplatinat aus einer Lösung in heifsem Wasser, und die Kryställchen haben sich in dem schwereren Blei nach der Oberfläche begeben. In dieser einfachen Weise verläuft der Vorgang, wenn eines der beiden Metalle in überwiegender Menge zugegen ist. Man erhält alsdann nur gelbe oder ausschliefslich weifse Krystalle. Verwickelter gestaltet sich der Versuch mit Legierungen von mittlerem Gehalt, z. B. mit 10 prozent. Aluminiumkupfer. Von diesem erhält man in der oberen Hälfte des Bleiklumpens rote und gelbe, in der unteren Hälfte gelbe und, vorherrschend, weifse Krystalle. Hier liegt ein Verhalten vor, ähnlich dem Verhalten von Natriumsulfat in Wasser, von welchem es, je nach der Temperatur, 1 Mol., 8 Mol. und 10 Moleküle aufnehmen kann. Ist in der Legierung das Kupfer vorherrschend, so wird alles Zinn oder Aluminium zur Bildung von strengflüssiger Legierung verbraucht, es kommt nicht zur Bildung einer leichtflüssigen Mutterlauge (Guthrie's „eutektische Legierung"), die länger im Blei gelöst bleiben könnte. Ist das leichtflüssige Metall vorherrschend, so werden umgekehrt nur Legierungen von niederem Schmelzpunkt gebildet. Für die dazwischen liegenden Verhältnisse hat man sich vorzustellen, dafs bei genügend hoher Temperatur vollständige Durchdringung, Auflösung, der drei Metalle statthat, etwa wie bei 100° in einem Gemisch von krystallisiertem Natriumhyposulfit oder Natriumacetat und wenig Wasser, und weiter, dafs die Löslichkeit von Kupferlegierungen in Blei mit ihrer Schmelzbarkeit zunimmt. Es mufs dann bei Erniedrigung der Temperatur Auskrystallisieren nach Mafsgabe der Schmelzbarkeit erfolgen, aber bis zu Ende der Krystallisation werden immer noch vereinzelte Krystalle kupferreicher Legierungen erfolgen. Ähnliches kann man in gemischten Lösungen von Salzen, z. B. von $PtCl_6K_2$ mit viel KCl beobachten, indessen hat man bei allen derartigen Vergleichungen stets im Auge zu halten, dafs in Legierungen auch die letzte Mutterlauge fest wird. Einem kleinen Bleigehalt der Krystalle ist wohl keine andere Bedeutung beizulegen, als dem Wassergehalt von Salpeterkrystallen, ebenso ist ein kleiner Kupfergehalt des Bleis von nebensächlicher Bedeutung. Man darf annehmen,

dafs die Durchdringung der Metalle in hoher Temperatur, und die successive Ausscheidung von Krystallen von zunehmender Schmelzbarkeit, ohne das Blei in nahezu derselben Weise vor sich gehen. Die Dauer des Vorganges wird durch die grofse Masse Blei (4—8 faches Gewicht der Legierung) verlängert, die nacheinander entstandenen Krystallisationsprodukte werden übereinander in dem Blei festgelegt, und dadurch die Krystallisation auch des letzten, leichtflüssigsten Anteils, der „eutektischen Legierung" möglich gemacht, welche sonst in nahezu amorphen dünnen Lagen zwischen den Krystallen der Legierungen von höherem Schmelzpunkt verteilt bleibt.

4. Wenn nach dem Obigen die Folgerung unvermeidlich scheint, dafs wir in den Legierungen chemische Verbindungen von Metallen vor uns haben, und darunter mehrere, die durch Krystallform und physische Eigenschaften gut charakterisiert sind, so schliefst sich hieran die Frage: wie haben wir uns die chemischen Formeln dieser Verbindungen vorzustellen? Darüber ist gegenwärtig wenig zu sagen, was einigen Anspruch auf Wahrscheinlichkeit machen könnte, und gerade von den Legierungen, die am meisten benutzt werden, am allerwenigsten. Wir pflegen uns im Weifseisen ein Carburet Fe_4C vorzustellen, analog dem Kohlenwasserstoff H_4C, und machen damit die Annahme eines einwertigen Eisenatoms, das wir übrigens nicht kennen. Von den Verbindungen des Eisens mit Mangan wissen wir so gut wie nichts, obwohl sie gut krystallisieren, in Formen, die auffallend von denen des Eisens abweichen. Ebenso steht es mit Ferrochrom.

In der Reihe der Kupferzinnlegierungen kommt der Legierung Cu_4Sn eine ähnliche Stellung zu wie der Verbindung Fe_4C unter den Eisenlegierungen. Sie ist ausgezeichnet durch Wendepunkte der Krystallform und der Härte. Für die Formel Cu_4Sn läfst sich anführen, dafs einwertiges Kupfer in mehreren Reihen von Kupferverbindungen bekannt ist. Neben dieser rhomboëdrisch krystallisierenden Bronze mit 68% Cu sind Bronzen mit gröfserem und mit kleinerem Kupfergehalt zu berücksichtigen, die ersteren sämtlich regulär, die letzteren zum Teil ungleichachsig krystallisierend. Will man in den kupferreichen Bronzen Verbindungen nach festen Verhältnissen annehmen, so ist die Verkettung der vielen Kupferatome nicht anders als mit zweiwertigem Kupfer möglich.

Für Glockenbronze mit 19% Cu kann man schreiben und in entsprechender Weise die Anordnung der 16 und 24 Kupferatome darstellen, die man in Geschützbronzen annehmen müfste. Daneben besteht für rote Bronze, und ebenso für Rotmessing mit mehr als 80% Cu, die Möglichkeit, dafs nicht eine kupferreiche Verbindung, sondern zinn- oder zinkhaltiges Kupfer, in der dem Kupfer eigenen Form auskrystallisiert ist, in einer Mutterlauge von höherem, der Formel Cu_4Sn sich näherndem Kupfergehalt. Um von der Möglichkeit zur Wahrscheinlichkeit zu gelangen, müfsten Beispiele von krystallisierenden Lösungen den vielen Fällen der Zerlegung von Lösungen durch Krystallisation gegenüber gestellt werden. — In den zinnreichen Bronzen kann man sich Kerne von zwei, vier, sechs Zinnatomen vorstellen, mit teils einfacher, teils doppelter, auch dreifacher Bindung, nach Art der Kohlenstoffkerne organischer Verbindungen. In CuSn könnte man sich alle angeführten Fälle verwirklicht denken:



Es zeigt sich hier die Möglichkeit von Polymerie und Dimorphie, für deren Existenz einzelne Beobachtungen zu sprechen scheinen.

Die meiste Aussicht zu weiterem Eindringen in einzelne dieser schwierigen Fragen scheinen Silber-Zinnlegierungen zu bieten. Sie sind leicht herzustellen und durch Umschmelzen unter Cyankalium zur Krystallisation zu bringen, zudem besteht kein Zweifel an der Einwertigkeit des Silberatoms. Einige Versuche mit solchen Legierungen ergaben nachstehendes:

Ag_6Sn, regulär, oktaëdrisch (Fig. 20).

Ag_4Sn, hexagonal. Erstes Härtemaximum (Fig. 21).

Ag_3Sn, regulär, kubisch (Fig. 22).

Ag_2Sn, hexagonal, rhomboëdrisch. Zweites Härtemaximum (Fig. 23).

AgSn, regulär, kubisch (Fig. 24).

Ag_2Sn_3, hexagonal, rhomboëdrisch (Fig. 25).

$AgSn_2$, regulär, kubisch (Fig. 26).

Die drei letzten Proben zeigten merkliche Ausscheidung einer

weicheren Mutterlauge, die vier ersten erschienen homogen. Dafs hier eine Reihe von Silber-Zinnverbindungen vorliegt, ist wohl aufser Zweifel. Von einer der Verbindungen ist die Formel festzustellen, dies ist Ag_4Sn, in ihren Eigenschaften der Bronze Cu_4Sn ähnlich. Damit gewinnt die Einwertigkeit des Kupfers in dieser Bronze an Wahrscheinlichkeit. Die folgenden Formeln bleiben unsicher, weil das Molekulargewicht unbekannt ist. Die einfachste Annahme dürfte sein:

$$Ag_3Sn = Ag_3 \equiv Sn - Sn \equiv Ag_3 ; \quad Ag_2Sn = Ag_2 = Sn = Sn = Ag_2 ;$$
$$AgSn = Ag - Sn \equiv Sn - Ag ;$$

und weiter:

$$Ag_2Sn_3 , \quad Ag_2Sn_4 ,$$

mit je einer einfachen Bindung der Zinnatome. Jedoch könnten die Formeln auch der doppelten oder dreifachen Anzahl von Atomen angepafst werden. Nur eine will sich keinem bekannten Schema einfügen, nämlich Ag_6Sn, und dieser Fall ist im Hinblick auf die kupferreichen Bronzen bedeutsam, um so mehr als die vorzüglich ausgebildete reguläre Krystallisation an jene Bronzen erinnert, und keinen Zweifel an der Selbständigkeit dieser Legierung neben Ag_4Sn bestehen läfst. Sie entspricht der ebenfalls regulär krystallisierenden Bronze Cu_6Sn, nur ist bei der Silberlegierung an keine Verkettung der minderwertigen Atome unter sich zu denken. Man muss sich mindestens zwei der sechs Silberatome ungebunden vorstellen. Diese könnten, durch ihre starke Krystallisationsfähigkeit, Ausscheidung von zinnhaltigem Silber in einem verhältnismäfsig kleinen Rückstand zinnreicher Mutterlauge herbeigeführt haben. Oder: Ag_4Sn ist dimorph, die reguläre Modifikation vermag ansehnliche Quantitäten von Silber aufzulösen, und wird durch diese stabil. Das Verhalten der Legierung Ag_6Sn zu Ätzmitteln ist in Übereinstimmung mit der letzteren Auffassung, ebenso das Verhalten von Cu_4Sn bei Zusatz eines kleinen Überschusses von Kupfer. Weiteres hierüber bei Besprechung der Spiegelbronze.

II. Beschreibung der einzelnen Metalle und Legierungen.

1. Die Edelmetalle.

17. Gold krystallisiert sehr leicht. Auf Goldkörnern von 1,5 mm, mittels der Lötrohrflamme geschmolzen, kann man sehr deutlich fiederige Krystallgebilde wahrnehmen, auf Körnern von 2 mm gut ausgebildete Würfelecken. Die Krystalle zeigen dieselbe Neigung zu Anordnung in geradlinigen Reihen, wie die Würfel des Silbers und Kupfers. Ein kleiner Silbergehalt ist nicht störend, ein Silbergehalt von mehr als 20% bewirkt, dafs fast ausschliefslich fiederige Gebilde entstehen.

Silber ist schwieriger zum Krystallisieren zu bringen. Es hat mit Kupfer und Zinn die Neigung gemein, mit glatter, harzähnlich geflossener Fläche zu erstarren. Oft sind diese, bei Silber besonders glatten, wie gefirnifst aussehenden Flächen durch flache Rinnen polygonal gefeldert. Jedes Feldchen (0,5—2,0 mm) entspricht einem Krystallskelett, der gefiederten, von zwei gekreuzten Diagonalen ausgehenden Anlage einer Würfelfläche. Durch Ätzen mit Salpetersäure kann die glatte Oberfläche beseitigt und die fiederige Zeichnung zum Vorschein gebracht werden. Abgiefsen des Flüssigen bei beginnender Erstarrung des Metalles nützt wenig, es führt bei Silber fast immer zu den beschriebenen glatten Überzügen. Bessere Krystalle erhält man durch Schmelzen oder Giefsen in Vertiefungen, die man in Holzkohle gebohrt hat, an den Seiten und an der unteren Fläche der Gufsstücke. Es sind Würfel, von 0,05—2,0 mm (Fig. 2), und Gerippe von Würfeln, aus reihenweise geordneten Subindividuen aufgebaut. Ein solches Gebilde ist in Fig. 1 dargestellt. Die vollständig ausgebildeten Würfel zeigen ebenfalls die Anordnung in Reihen, meistens erscheinen sie treppenweise hintereinander gelagert, mit je einer Ecke und einem Teil der zugehörigen Kanten hervorragend. Wo viele derartige Reihen parallel laufen, kommt durch Ätzung ein schöner Seidenglanz zum Vorschein. Flach liegende Würfel sind selten, noch seltener findet man gröfsere Individuen von kleinkrystallinischen umgeben.

18. Ätzfiguren auf Schliffen von goldhaltigen Legierungen

können zweierlei Netzwerk zeigen, entweder vertiefte, dunkle Linien auf lichtem Grunde, oder dunklen Grund mit hervorragendem, lichtem Netz, je nachdem das Gold den Schmelzpunkt erhöht oder erniedrigt.

a) In Gold-Silberlegierungen ist stets das dunkle Netz zu finden (Fig. 3), ein wenig verwaschen, die lichten Felder kissenähnlich gewölbt. Offenbar hat eine Aussaigerung von Silber aus den Krystallen der goldreichen Legierung stattgehabt, im Widerspruch mit der Vorstellung von isomorpher Mischung der beiden Metalle nach unbestimmten Verhältnissen (G. Rose). 5% Gold bringt schon starke Zeichnung zuwege. Mit zunehmendem Goldgehalt wird dieselbe feiner und an Stelle des Maschenwerkes drängen sich gefiederte blattähnliche Gebilde ein. Homogenes krystallinisches Gefüge war für die Legierung Ag_3Au, mit 62% Silber zu erwarten, ist jedoch nicht gefunden. Bis zu 30% Gold ist die Ätzung mit starker Salpetersäure durchzuführen, von da ab leistet eine starke Auflösung von Cyankalium gute Dienste. — Gold-Silberlegierungen können ausnehmend leicht mit schön krystallisierter Oberfläche erhalten werden. Es genügt, das mit heifser verdünnter Schwefelsäure gereinigte Metallstück in der Lötrohrflamme zu schmelzen, um Krystallgebilde von 1 mm zu erhalten. Will man gröfsere Krystallgebilde haben, so schmelze man 3—5 g in einem kleinen Porzellan- oder Graphittiegel. Die krystallisierte Oberfläche zeigt bucklige Hervorragungen von annähernd quadratischem Umrifs. Von dem Gipfel der Buckeln gehen gelappte oder gefiederte Rippen nach den Ecken der Quadrate (Fig. 4), bisweilen ist der Gipfel flach und nicht gerippt. Das Ganze entspricht dendritischer Ausbildung der Kombination $\infty 0 \infty . \infty 02$. —

b) Von Gold-Kupferlegierungen wurden nur bei hohem Goldgehalte, 50% und darüber, gut krystallisierte Flächen erhalten. Auf geätzten Durchschnitten zeigen sie glänzende goldfarbige Fäden auf dunklem, tiefgeätztem Feld, entsprechend einer Erniedrigung des Schmelzpunktes. Die Ätzung ist mit Salpetersäure auszuführen. Mit 2% Gold erhält man schon ein sehr deutliches Netzwerk von etwa 70 μ Maschenweite (Fig. 5), mit 10% Gold ein feineres, unterbrochen von gefiederten Blättern. Diese Zeichnungen können auch durch Anlauffarben sichtbar gemacht werden. Sie treten am besten hervor, wenn die Farbe des kupferreichen Grundes bis Violet oder

Blau getrieben wird. Die Netzfäden sind alsdann orangefarben und in denselben zeigen sich lichtgelbe glänzende Punkte und Strichelchen, zumal an den Kreuzungsstellen. Mit 10% Gold sind sie ohne Schwierigkeit wahrzunehmen, mit 5% Gold nach Streckung auf die dreifache Länge und Breite durch Walzen oder durch Schlagen im Stahlmörser. Nötigenfalls treibt man die Grundfarbe bis Grün, dann sind die Fäden rot, während die fraglichen Punkte und Striche gelb bleiben. Es ist wohl aufser Frage, dafs man hier mit einem zweiten Stadium der Saigerung zu thun hat. Zuerst Aussaigerung goldreicher Legierung auf den Fugen der kupferreichen Krystalle, alsdann, im zweiten Stadium, Aussaigerung einer Legierung von noch höherem Goldgehalt in diesen Fugenausfüllungen.

19. a) Platin-Kupferlegierungen zeigen gegen Ätzmittel dasselbe Verhalten, wie Gold-Silberlegierungen, tief geätzte Fugen zwischen kissenartig hervorragenden Krystallen, entsprechend einer Erhöhung des Schmelzpunktes durch das Platin (Fig. 6). Indessen wird Kupfer durch 20% Platin viel weniger gegen den Angriff von Salpetersäure geschützt, als Silber durch 10% Gold. Mit 2% Platin ist das Maschenwerk recht grob (80 μ), mit 10% Platin ist es feiner, als mit 10% Gold, mit 20% so fein, dafs die geätzte Legierung auch unter dem Mikroskop ein feinkörniges Gefüge zeigt.

b) Platin-Zinklegierungen zeigen ein ganz abweichendes Verhalten. Weitaus der gröfste Teil des Platins scheidet sich als eine schwer schmelzbare Legierung (nach Deville und Debray Pt_2Zn_3, mit 33,4 Zn) in krystallisiertem Zustande aus. Auf geätzten Schliffen einer Legierung mit 10% Platin erscheinen Stäbchen und Nadeln dieser Legierung dicht gedrängt, auf Schliffen einer Legierung mit 3% Platin sieht man, nach Ätzung mit verdünnter Schwefelsäure, auf feinkörnigem, glänzendem Grunde von fast reinem Zink unregelmäfsige Grübchen von 50—300 μ, und auf dem Grunde dieser Grübchen bräunliche Nadeln, Kreuze und sechsstrahlige Rosetten (Fig. 7), oft zierlich verästelt, in einer Weise, die auf hexagonales Krystallsystem schliefsen läfst. Die bräunlichen Nadeln lassen sich leicht mittels verdünnter Schwefelsäure isolieren. Zwei Proben, die eine aus zehnprozentiger, die andere aus dreiprozentiger Legierung abgeschieden, enthielten 38,3 und 37,6 Zn, sich der Formel $PtZn_2$ nähernd, die 40 Zn verlangt. —

20. a) Silber-Kupferlegierungen. Diese Legierungen haben

ein besonderes Interesse, wegen ihrer allgemeinen Verwendung als Münzmetall und zu allerlei Gerät und Schmuckgegenständen. Legierungen mit 85—95% Silber zeigen die Krystallisation von reinem Silber; Legierungen von kleinerem Silbergehalt überziehen sich mit Oxyd. Indessen gelingt es, durch Gießen, wie bei Kupfer, Legierungen mit 10 und mit 20% Silber krystallisieren zu lassen. Diese zeigen dann rote Würfel und Würfelzeilen, welche man auf den ersten Blick für Kupferkrystalle hält. Bei genauerem Besehen entdeckt man in den Riefen und Fugen zwischen den Krystallen weiße Fäden von silberreicher Legierung, die ungleich deutlicher, als weißes Netzwerk, auf geätzten Schliffen hervortritt, ganz in der Weise des goldreichen Netzwerkes auf Schliffen von Gold-Kupferlegierungen. Indessen ist dasselbe auf Silber-Kupferlegierungen weit stärker ausgeprägt, was wohl zum Teil dem stärkeren Gegensatz der Farben rot und weiß zugeschrieben werden kann, aber gewiß ebensosehr eine Folge der weiter gehenden Ausscheidung ist. 5% Silber sieht man nach der Ätzung mit bloßem Auge; 1% liefert ein vollständiges, unter dem Mikroskop ohne Mühe zu verfolgendes Netzwerk (Fig. 8), mit Maschen von etwa 100 μ; die Grenze der Sichtbarmachung ist für Lötrohrproben bei 0,1% Ag zu setzen, für Proben von 10 g würde sie gewiß auf 0,05% Ag herabzudrücken sein. Leider ist diese ebenso elegante wie empfindliche Probe nicht für Schätzung des Silbergehaltes zu verwerten, weil schwer zu vermeidendes Spratzen der Körner fast immer Unregelmäßigkeit der Krystallisation zur Folge hat. Mit zunehmendem Silbergehalt nimmt auch die Feinheit des Netzwerkes zu: die Weite der Maschen beträgt bei 1% Ag 100 μ, bei 3% Ag 40—60 μ (Fig. 9). Polierte Schliffe von diesem Silbergehalt zeigen, bis Violet angelassen, dieselben Saigerungserscheinungen, wie Schliffe von Gold-Kupferlegierung mit 5% Gold. Am schönsten habe ich die silberreichen Punkte und Striche in einer zehnprozentigen Legierung gesehen, mit einer Maschenweite von 30—40 μ. Die Maschenweite geht bei 30% Ag auf 15—20 μ, bei 64% Ag (Fig. 12) auf 6—10 μ herunter, gleichzeitig haben gefiederte Wedel das gröbere Netzwerk fast ganz verdrängt. In gleichem Maße sind die Linien silberreicher Legierung zu Bändern angewachsen, allmählich den größten Teil des Gesichtsfeldes einnehmend. Homogen wird die Legierung nach Levol bei 72 Ag (Ag_3Cu_2), nach eigener Erfahrung bei 75 Ag

(Ag_2Cu = 77 Ag). Oberhalb 80 Ag treten silberreiche gefiederte Dendriten auf, in umgeschmolzenem Münzsilber mit 83,5 Ag bereits sehr deutlich. Sowohl in silberreichen, als in silberarmen Legierungen ist auf den Fugen der Krystalle eine Legierung von mittlerem Silbergehalt ausgeschieden. Mit Hilfe dieser Thatsache ist die auf den ersten Blick befremdliche ungleiche Verteilung des Silbers in gröfseren Gufsstücken in befriedigender Weise zu erklären. Bei hohem Silbergehalt wird die Aufsenfläche ärmer, bei niedrigem Silbergehalt reicher befunden, als das Innere der Stücke. An Gufsstücken von 50 g einer Legierung mit 5% Silber kann man die letztere Anordnung auf geätzten Durchschnitten mit bloſsem Auge wahrnehmen und unter 20—40facher Vergröfserung auch ihre Abhängigkeit vom Gefüge. Die Krystallbildung ist von der Aufsenfläche nach dem Innern fortgeschritten, mit einzelnen, langgestreckten Krystallreihen beginnend, die sich nach der Mitte des Stückes hin verzweigen und zusammendrängen. Als Folge ergiebt sich Anhäufung der Mutterlauge von mittlerem Silbergehalt an der Aufsenfläche des Gufsstückes, während die Krystalle aus silberarmer Schmelze sich reinem Kupfer, diejenigen aus silberreicher Schmelze sich in ihrer Zusammensetzung reinem Silber nähern. Beobachtungen ähnlicher Art kann man an Messing machen.

b) Versucht man, langsam erkaltetes reines Silber zu hämmern oder zu walzen, so zeigt es sich brüchig, etwa in demselben Maſse, wie vierprozentige Bronze. Die Brüchigkeit wird durch einen kleinen Zusatz von Zink, auch durch Zusatz von 0,01% Natrium beseitigt, so daſs ihre Ursache in Abscheidung von Sauerstoff in den Fugen der Krystalle zu suchen ist. Sie verschwindet ebenfalls auf Zusatz von 5% Kupfer, weil nunmehr eine leicht schmelzbare Legierung ausgeschieden wird, welche das vollständige Entweichen des Gases ermöglicht und die Fugen mit dichtem, zähem Metall füllt. Schnell erstarrtes Münzsilber mit 83 und 90% Silber läſst sich willig zu einer feinfaserigen Masse auswalzen, indessen geht das schwach ausgeprägte krystallinische Gefüge hierbei so schnell verloren, daſs es schwer fällt, den Veränderungen desselben im einzelnen nachzugehen. Sehr gut gelingt dies mit reinem Silber, dem man 0,1% Schwefelsilber zugesetzt hat. Die Dehnbarkeit wird durch diesen Zusatz nicht erheblich beeinträchtigt, nach dem Atzen kommen die Krystallfugen vertieft und braun gefärbt zum Vorschein. Einige der

Versuchsergebnisse sind in Figg. 13—17 in 20 facher Vergrößerung dargestellt. Fig. 13 giebt das Gefüge des langsam erkalteten Metalles, Fig. 14 das Gefüge nach Auswalzen auf die doppelte Länge, Fig. 15 das Gefüge nach Auswalzen auf die doppelte, Fig. 16 nach Auswalzen auf die vierfache Länge und Breite. Fig 17 ist nach einem Stück gezeichnet, das auf die 8 fache Länge gestreckt war. Bei Streckung auf das 4 fache treten Anzeichen von Zerbröckelung und Verschleppung an den Fugen auf, die senkrecht zur Streckungsrichtung stehen, bei Streckung auf das 8 fache auch im Innern der Krystalle, als ob Verbröckelung und unmittelbar danach unvollkommene Schweifsung stattgefunden hätte. Sehr interessante Erscheinungen zeigte das gewalzte und darnach gestanzte Metall eines sehr dünn (0,7 mm) gearbeiteten Löffels, mit 94,5% Silber. Flüchtige Ätzung mit Salpetersäure brachte einen ziemlich fest haftenden Überzug von feinem, schwärzlichem Silberpulver hervor. Nachdem derselbe durch Abbürsten unter Wasser so gut wie möglich entfernt war, zeigten sich auf feinkörnigem Grunde gröfsere Körner, in zwei Richtungen gestreckt und verteilt, welche annähernd mit der Längsrichtung des Gegenstandes übereinkamen. Die Vermutung, dafs man mit Metall zu thun habe, das durch den Polierstahl und durch gewaltsames Putzen verrieben oder verschmiert ist, wurde durch den Erfolg einer zweiten, ebenfalls flüchtigen Ätzung derselben Stelle bestätigt. Diese Ätzung lieferte hellgraues körnig-krystallinisches Silber, das leicht abzuwaschen war, und darunter einen mattweifsen Fleck, von welchem in Fig. 18 ein kleiner Teil in 90 facher Vergrößerung abgebildet ist. Man erkennt, links im Bilde, Würfelecken, die kaum durch Pressung und Streckung verändert sind. Sie liegen in einer Metallmasse von verworrenem Gefüge, in welcher Körner und Ansätze von Faserung zu erkennen sind. Rechts ist eine Stelle abgebildet, wo zahlreiche Würfel zusammengedrängt lagen. Sie sind infolge davon gestaucht worden und zeigen in deutlichster Weise Spaltung nach den Würfelflächen. An vielen Stellen liefs sich verfolgen, wie die Spaltung und die treppenweise Verschiebung der Spaltungsblättchen Anlafs zur Entstehung der verworrenen Faserung gegeben hat.

Stauchungserscheinungen in vorher gestrecktem Metall sind leicht an dem Gepräge von Münzen zu beobachten. Fig. 19 giebt den einen Ring einer 8, von dem Gepräge einer Scheidemünze mit

64% Silber, in 35facher Vergrößerung. Die Münze war mit feinstem Schmirgel geputzt, darnach zweimal mit Salpetersäure geätzt. Einmalige Ätzung gab auch hier eine körnige Fläche und fest haftendes dunkelgraues Silberpulver. Nach der zweiten Ätzung erschien feine Faserung in der Richtung des größten Durchmessers der 8. Auf dem Bilde sieht man, wie die Faserung senkrecht zu dieser Richtung umbiegt und gröber wird, wo sie in den Ring eintritt. Was hier vorgegangen ist, kann man mit Regelation vergleichen, vielleicht besser noch mit dem Verhalten, welches dickbreiige Massen unter ähnlichen Umständen zeigen. Das Metall hat sich bei dem Einpressen in die Gravierung an den Kanten derselben betragen wie dicker Gipsbrei, der über eine Kante fließt, hier parallel zur Kante aufreißt und weiterhin durch Stauchung wieder zusammengeschweißt wird.

21. Silber-Zinklegierungen haben ähnliches Gefüge wie Kupfer-Zinklegierungen. Die Legierung Ag_4Zn, mit 87% Ag hat die rechtwinklig gekreuzten Dendriten des Messings Cu_2Zn (67% Cu), zeigt auch dessen Übergänge zu gestricktem Gefüge. Die Legierung Ag_2Zn, mit 77% Ag, ist sehr feinkrystallinisch, entsprechend der Kupferlegierung CuZn (49% Cu). Beide Silberlegierungen sind weiß, dehnbar, gut zu schmelzen und zu gießen, zu technischer Verwendung geeignet. Weniger dehnbar ist die ebenfalls regulär krystallisierende Legierung AgZn, mit 62,5% Silber. Ihre Krystalle haben dieselben dendritischen Formen, wie die von Ag_4Zn, sind jedoch weit größer, bis 2 mm, silberweiß, stark glänzend, härter als Silber und Kupfer. Es scheint hier eine Verbindung nach festem Verhältnis vorzuliegen, überdies scheint dieselbe stets zustandezukommen, wenn eine Lösung von Silber in einem Übermaß von Zink langsam erkaltet. Sie ist von besonderem Interesse, weil dieser Vorgang in großem Maßstabe bei der Zinkentsilberung stattfindet. Bei einem hierauf bezüglichen Versuch wurde 1 g Silber mit 80 g Blei zusammengeschmolzen und 10 g Zink unter Umrühren zugesetzt. Nach langsamem Erkalten war eine Scheibe von silberhaltigem Zink an der Oberfläche abgeschieden, die leicht mit dem Meißel abgetrennt und durch Abschaben fast ganz von anhaftendem Blei befreit werden konnte. Fig. 28 soll eine Vorstellung von dem Gefüge geben, wie es sich nach dem Atzen mit verdünnter Schwefelsäure darstellte. Das Zink erschien, durch ein wenig pulveriges

Silber und Blei, dunkelgrau und auf diesem dunklen Grunde hoben sich die grofsen Krystallgebilde der Silber-Zinklegierung hellglänzend ab. Es sind Stäbchen, bis 3 mm lang, wohl aus aufgereihten Oktaëdern gebildet, oft zu zweien oder zu dreien nach Oktaëderachsen gekreuzt. Das silberhaltige Zink wurde in verdünnte Schwefelsäure gebracht und von Zeit zu Zeit unter Wasser abgepinselt, um die Krystalle nicht länger als nötig der Wirkung der Säure auszusetzen. Der gesamte krystallinische Rückstand wurde mit Essigsäure und Ammoniumacetat ausgekocht, um, soweit wie möglich, Bleioxyd und Bleisulfat zu beseitigen, hiernach gewaschen und bei 120° getrocknet. Er wog 1,66 g statt 1,602, wie es die Formel AgZn verlangt. Zwei Muster von ausgelesenen Krystallen gaben 61,9 und 62,1% Silber, statt 62,4. Durch Behandlung mit starker Salzsäure stieg der Silbergehalt auf 73,3%, der Formel Ag_2Zn (77 Ag) sich nähernd. Jedoch ist die Formel AgZn im Hinblick auf die ansehnliche Gröfse der Krystalle wahrscheinlicher, da die gröfsten Krystalle der Legierung Ag_2Zn kaum 90 μ erreichen.

Über Silber-Zinnlegierungen s. 16, und die Abbildungen Figg. 20—27.

22. Silber-Bleilegierungen zeigen bei kleinem Silbergehalt einen niedrigeren Schmelzpunkt als Blei, so dafs nahezu reines Blei auskrystallisieren kann, während der Silbergehalt der Mutterlauge zunimmt. Die Anwendung dieses Verhaltens für Pattinsons Methode der Entsilberung und die auffallende Beschränkung dieser Methode auf Legierungen mit weniger als 2% Silber machten das Studium der Silber-Bleilegierungen besonders interessant, trotz der Schwierigkeiten, welche die Kombination Silber-Blei bei dem Schleifen und Ätzen mit sich bringt. Die ungleiche Schmelzbarkeit, welche man als die eigentliche Grundlage des Pattinsonierens ansehen kann, ist so auffallend, dafs sie sich noch bei Versuchen in kleinem Mafsstabe geltend macht. Läfst man in einem Porzellantiegel geschmolzenes Blei über einer kleinen Flamme erkalten, bis die Oberfläche eine Erstarrungskruste zeigt und durchstöfst diese mit einem Streifen von reinem Blei und daneben mit einem Streifen einer Legierung von Blei mit 1% Silber, so sieht man alsbald den letzteren abschmelzen, während der erstere das Blei um sich her zum Erstarren bringt.

Bei der Anfertigung von Schliffen leistet Petroleum gute Dienste.

Blei zeigt sonst eine unbequeme Neigung, bei dem Feinschleifen und Polieren an der Schleiffläche zu kleben, wobei es rauh und gleichsam angefressen wird. Als Ätzmittel kann man Salpetersäure von 1,2 s. G. anwenden. Man läfst sie nur kurze Zeit, etwa 30 Sekunden, einwirken und ätzt nötigenfalls zweimal oder dreimal. Nach dem Spülen trocknet man durch Aufdrücken auf Filtrierpapier, weil das weiche Metall Abreiben nicht verträgt. — Auf geätzten Schliffen von Blei mit 0,5% Silber sieht man plumpe gelappte und gegitterte Bleikrystalle, dazwischen einzelne stärker glänzende gelbliche Pünktchen. Mit 1% Silber fallen die Bleikrystalle unvollkommen aus, die gelblichen Punkte zeigen hin und wieder quadratische Begrenzung. Mit 1,5% Silber sind die Bleikrystalle spärlich und kaum als Krystalle zu erkennen, meist unförmliche, gelappte Klumpen; die glänzenden gelblichen Punkte sind zahlreicher und einzelne derselben zeigen oktaëdrische Zuspitzung. Mit 2,5% Silber tritt die oktaëdrische Form der gelblichen Kryställchen vielfach hervor, sie sind über den ganzen Schliff verstreut, auch in den sehr unvollkommenen und spärlichen Bleikrystallen. Es hat den Anschein, als ob kleine silberreiche Oktaëder nahezu gleichzeitig mit den viel gröfseren dendritischen Bleikrystallen abgeschieden würden, aus silberarmen Legierungen ein wenig später, aus Legierungen, die mehr als 2% Silber enthalten, früher als die Bleikrystalle. Die Ausscheidung scheint gleichzeitig zu sein in Legierungen, deren Gehalt an Silber zwischen 1,5 und 2% Silber liegt. — Der ansehnliche Silbergehalt der gelblichen Krystalle ist am besten durch Ätzen mit Salzsäure und Jodkalium unter behutsamem Zusatz von Kaliumnitrit oder Kaliumchlorat und nachträglicher Behandlung mit heifsem Wasser nachzuweisen. Bleijodid wird gelöst und es bleiben lichtgelbe quadratische Tüpfel von Silberjodid zurück. Zugleich sieht man an der schwachen Gelbfärbung des Grundes und an der Trübung der abgegossenen Bleilösung, dafs die Abscheidung des Silbers bei weitem nicht so vollständig ist, als in silberhaltigem Zink. Übrigens müssen die glänzenden oktaëdrischen Kryställchen viel mehr Blei enthalten, als man nach ihrem silberähnlichen Aussehen vermuten würde, denn es ist nicht möglich, sie durch vorsichtiges Schmelzen und langsames Erkalten an der Oberfläche des Bleiklumpens anzuhäufen, was doch mit Krystallen von Kupfer und Bronze leicht gelingt. Isolierung, behufs Analyse, ist nicht gelungen.

Kalilösung wirkt zu träge auf das Blei, Salpetersäure zu schnell auf das Silber; Essigsäure löst im Lauf einer Woche das Blei und hinterläfst schwammiges und pulvriges bleihaltiges Silber, von welchem die Krystalle nicht in genügender Weise getrennt werden konnten.

23. Silber-Aluminiumlegierungen zeichnen sich durch geringe Saigerung aus, und durch die Leichtigkeit, womit durch Walzen und Ziehen ihr krystallinisches Gefüge in körniges übergeführt werden kann. Dem entsprechend sind sie in hohem Grade dehnbar. Das reguläre Gefüge von reinem, gegossenem Aluminium gleicht dem des Silbers, es kommt oft an der Oberfläche von Gufsstücken zum Vorschein (Fig. 29), kann auch durch Ätzen mit Kalilösung auf polierten Schliffen bloßgelegt werden (Fig. 30). Durch 10% Silber wird es bereits beeinträchtigt, durch 30 und 40% Silber undeutlich. Von besonderem Interesse ist die Legierung mit 90% Silber (entsprechend 68,5 Volumprozenten), nahezu mit der Formel Ag_2Al übereinkommend. Sie ist feinkrystallinisch, fast homogen und wird kaum von Ätzmitteln angegriffen, weder von Salpetersäure noch von Kalilösung. Dabei ist sie sehr weifs, dehnbar und in hohem Grade politurfähig, ohne Zweifel für Geräte und Schmucksachen ins Auge zu fassen.

2. Zinn, Zink und Blei.

24. Auf Schliffen von gegossenem Zinn ist durch Atzen mit Salpetersäure nichts zu erreichen. Salzsäure von gewöhnlicher Konzentration wirkt kaum, rauchende Salzsäure giebt langsam eine leidliche Ätzung. Am schnellsten und besten wirkt rauchende Salzsäure mit Zusatz von Kaliumchlorat. Auf gegossenem Zinn des Handels (Bankazinn) erhält man mit diesem Ätzmittel schnell ein Moiré, auf welchem schwache Vergröfserungen regellos zerstreute, violetlich glänzende Nadeln und Stäbchen, stärkere Vergröfserungen dichtgedrängte weifs glänzende Blättchen wahrnehmen lassen. Überhitzung macht das Gefüge gröber (Bolley), das will sagen, das Moiré wird gröber, nicht aber die erwähnten Blättchen, deren Form und Anordnung auch unter diesen Umständen schwer zu ermitteln ist.

Nach dem von Stolba angegebenen Verfahren (Journ. f. prakt. Chem. 96, 178) — Gieſsen in ein Pappkästchen und Dekantieren

bei beginnender Erstarrung — erhält man leicht, und bisweilen sehr schön, vierseitige, anscheinend quadratische Plättchen an der Oberfläche des einsinkenden Metalles (Stolba, Frankenheim). Sie erreichen bis 10 mm Kantenlänge, haben oft eingebuchtete, gleichsam geknickte Kanten, und zeigen für das unbewaffnete Auge diagonale Rippen, bei schwacher Vergrößerung farrnkrautähnliche Zeichnung (Fig. 31), vier Wedel mit rechtwinkliger Fiederung, deren Mittelrippen den Diagonalen des Vierecks entsprechen. Mehr sieht man auch nicht bei Anwendung starker Vergrößerungen, alle feineren Einzelheiten scheinen unter einem glatten, firnisähnlichen Überzuge von amorphem oder jedenfalls äußerst feinkrystallinischem Metall verborgen zu sein. Mit schwacher Ätzung ist nichts zu erreichen, sie verwischt nur die diagonale Zeichnung. — An der Unterseite losgetrennter Plättchen und in Hohlräumen zeigen sich stark hervorragende Warzen, die man für undeutliche quadratische Pyramiden halten möchte. Ätzversuche geben dieser Annahme keine Stütze; selbst wenn man 0,5 mm weggeätzt hat, bleibt die Rundung der Formen bestehen. Die Warzen erscheinen nun durch eingeätzte Furchen in polygonale Felder zerteilt und durch tiefere Furchen von einander getrennt, auf deren Boden man die Kanten von glänzenden Blättchen sieht. Ähnliches blätteriges Gefüge, ohne den lebhaften Glanz, ist auf den Warzen wahrzunehmen. Die ebene Unterfläche, welche dem Papier angelegen hat, zeigt die Zerteilung in unvollkommene, anscheinend sechsseitige Polygone ohne Ätzung. Schwache Ätzung bringt Furchen und ein schönes Moiré hervor. Nachdem etwa 0,2 mm weggenommen sind, erscheint das blätterige Gefüge in voller Deutlichkeit. Jetzt sieht man, daſs kleine Blättchen (3—10 μ) dachziegelartig über- und nebeneinander aufgereiht sind (Fig. 32). Dies Gefüge bringt den Atlasglanz des Moiré métallique hervor. In den Polygonen hat man mit Anfängen säulenförmiger Gruppenkrystalle zu thun, durch parallele Verwachsung dünner Blättchen gebildet, deren Stellung von einem Polygon zum anderen wechseln kann, womit sich zugleich der Glanz des Moiré ändert. Der Umriſs der Blättchen ist sechsseitig oder dreiseitig. Dieser Befund ist mit der Annahme tetragonaler Krystallform schlechterdings nicht zu vereinigen, wohl aber mit der Annahme eines kubischen Rhomboëders als Grundform. Nimmt man, den quadratischen Krystalliten der Oberfläche zuliebe, reguläre Krystallform an, so ist

man auf das Oktaëder angewiesen, und sieht sich nun vor die mifsliche Aufgabe gestellt, den Aufbau rechtwinkliger Krystalliten aus sechsseitigen oktaëdrischen Plättchen zu erklären, denn eine lange Reihe von Gieſsversuchen lieferte stets die beschriebenen rechtwinkligen Täfelchen. Die Schwierigkeit verschwindet, wenn man ein kuboïdes Rhomboëder oder ein rhombisches Prisma von 120° als Grundform annimmt. Im ersten Fall hat man sich vorzustellen, daſs die Krystalle an der freien Oberfläche nach R, im Innern der Masse nach OR entwickelt sind, im zweiten Fall dagegen, daſs an der Oberfläche die Hauptachse und eine der Nebenachsen an dem Aufbau der Krystallplättchen beteiligt sind. Die Spaltung ist parallel der Basis hexagonaler oder rhombischer Prismen. Diesem Befund gegenüber steht die Angabe tetragonaler Formen an elektrolytischem Zinn. Miller's Beschreibung (Philos. Magaz. 22, 273) ist so genau und ausführlich, daſs von Wiederholung des Versuches füglich abgesehen werden konnte.

Die oben erwähnten violetten Stäbchen von anscheinend quadratischem Querschnitt gehören nicht hierher. Sie enthalten neben Zinn Eisen in beträchtlicher Menge, vielleicht in der harten, von Säuren wenig angegriffenen Verbindung Fe_3Sn. Zinn ist demnach wahrscheinlich dimorph und man kann sein Brüchigwerden in groſser Kälte dem Übergang in die tetragonale Form zuschreiben. Hierbei ist indessen zu bedenken, daſs gegossenes Zinn durch ziemlich regelmäſsig verlaufende Fugen in polygonale Prismen zerteilt ist, daſs die Fugen teilweise offen, teilweise mit weniger dichtem, parallel den Fugenflächen blätterndem Metall gefüllt sind, endlich, daſs die prismatischen Krystallgebilde eine ansehnliche Gröſse erreichen, in Guſsstücken von noch nicht 100 g Zinn 10 mm Dicke. Es ist wohl anzunehmen, daſs ein solches Metall durch ungleiche Zusammenziehung seiner Formbestandteile in starker Kälte brüchig werden kann, auch ohne gleichzeitige Umlagerung seiner Moleküle.

25. Die Schwierigkeiten, welche sich der Ermittelung der Krystallform des Zinns entgegenstellten, führten zur Untersuchung einiger Legierungen.

a) Zinn-Bleilegierungen scheinen sämtlich regulär zu krystallisieren, mit ausgesprochener Neigung zu dendritischen, gegitterten Formen. Schon 5% Blei sind ausreichend, das feinblätterige Gefüge des Zinns undeutlich zu machen und rechtwinkliges Gitter-

werk an seine Stelle zu setzen (Fig. 35). Mit 10% Blei war von dem Gefüge des reinen Zinns nichts mehr zu erkennen. Mit weniger als 2% Blei kommen die polygonalen Felder des gegossenen Zinns zum Vorschein; das Blei häuft sich in den Fugen zwischen den prismatischen Krystallkörpern des Zinns an. Diese Aussaigerung des Bleies ist mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure in Legierungen mit 1% Blei leicht, mit etwas Umsicht und Geduld selbst in Legierungen mit 0,5% Blei nachzuweisen (Anleit. z. mikrochem. Analyse, § 141, b). Hiernach gewährleistet die gesetzliche Beschränkung des Bleigehalts auf 1% keinen vollkommenen Schutz gegen Bleivergiftung; für gegossenes Zinn sollte Verunreinigung durch Blei gänzlich ausgeschlossen sein, jedenfalls kann Beschränkung auf 0,01% keine ernstlichen Schwierigkeiten machen, da Zinn von solcher Reinheit (Bankazinn) in grofsen Massen in den Handel kommt. Durch Walzen und durch Drücken mit dem Polierstahl werden die bleireichen Fugen verwischt und alsbald zum Verschwinden gebracht.

b) Zinn-Antimonlegierungen sind vielfach als sogenanntes Britanniametall in Gebrauch, für Kaffeekannen, Milchkannen u. dgl. Sie sind ein wenig härter und um ein beträchtliches steifer und politurfähiger als Zinn. Von Farbe sind sie nicht vom Zinn zu unterscheiden, dagegen sehr leicht auf geätzten Flächen. Als Ätzmittel können rauchende Salzsäure, Kalilauge oder Kaliumpolysulfurete angewendet werden. Zinn wird gelöst und es kommen auf der polygonalen Zeichnung des Zinns sehr auffallende glänzende Würfelchen (40—60 μ), wahrscheinlich würfelähnliche Rhomboëder, einer antimonreichen Legierung zum Vorschein (Fig. 36, Zinn mit 10% Antimon). Die Salzsäure nimmt nur Spuren von Antimon auf. Schwache Säuren greifen die Legierung fast gar nicht an, die somit, falls bleifrei, für ungefährlich gelten darf.

c) Zinn-Cadmium. Durch Zusatz von 10% Cadmium wird der Erstarrungspunkt um 50° erniedrigt. Die Legierung krystallisiert sehr gut; nach dem Verfahren von Stolba sind leicht abgestumpfte sechsseitige Pyramiden (Fig. 33) zu erhalten, an der Basis 6 mm, an der Abstumpfungsfläche 4 mm messend. Sie zeigen denselben Aufbau wie die Prismen des reinen Zinns, sind auch, wie jene, durch tiefe Furchen von einander getrennt. Sie sind ihnen wahrscheinlich nahe verwandt, was bei der Neigung des Cadmiums,

in sechsseitigen Formen zu krystallisieren, nichts befremdliches hat. Die Legierung ist weifs, hämmerbar, ein wenig steifer als Zinn.

d) Zinn-Quecksilber. Durch 10% Quecksilber wird der Erstarrungspunkt um 100 Grade herabgesetzt. Die Legierung ist silberweifs, härter als Zinn, gut zu feilen, unter dem Hammer bröckelnd, wie weiches Gufseisen. Ihre ungewöhnlich grofsen Krystallgebilde (Fig. 34) zeigen überraschende Ähnlichkeit mit denen der soeben beschriebenen Zinn-Cadmiumlegierung. Sie messen an der Basis 10—18 mm. Mit höherem Quecksilbergehalt (20%) erscheinen schlecht ausgebildete bröcklige Oktaëder. Sie haben mit den abgebildeten sechsseitigen Pyramiden nichts gemein, als die gleichen Bestandteile. In den Pyramiden macht sich die ungleichachsige Krystallform des Zinns geltend, womit auch das chemische Verhalten übereinstimmt, welches auf einen recht kleinen Gehalt an Quecksilber hinweist.

26. Gewalztes Zinn. Durch Streckung zwischen Walzen wird an der Oberfläche das krystallinische Gefüge bis auf Spuren vertilgt. Ätzung bringt Moiré und ein Netzwerk zum Vorschein, dessen Maschen in der Richtung der Streckung verlängert sind. Tiefergehende Ätzung und stärkere Vergröfserungen (100—150 fach) lassen zahlreiche Krystallblättchen in annähernd paralleler Lage erkennen. Viele derselben zeigen die ursprüngliche Streifung, hin und wieder kommt gitterförmige Zeichnung vor, als ob zwei geriefte Blättchen in gekreuzter Lage gegeneinander gedrückt und übereinander weggeschoben wären. Zerreifsung längs Spaltungsflächen scheint öfter vorzukommen, dagegen sind wellige Biegungen und Faltung nicht wahrgenommen. Die Untersuchung lehrt, dafs in Berührung mit den Walzen starke Verschiebung, ein Ausstreichen der Formbestandteile statthat, dafs diese Wirkung aber, selbst bei einem so weichen Metall, wie Zinn, nicht tief eindringt und dafs in einigem Abstand von der Oberfläche die Veränderungen des Gefüges ebensosehr auf Zug als auf Druck gedeutet werden können.

Von Zinn, welches durch Schmelzen bei möglichst niedriger Temperatur und durch Abschrecken möglichst feinkrystallinisch gemacht ist, können durch Hämmern und Walzen nahezu amorphe Plättchen von körnigem Gefüge hergestellt werden. Solche Plättchen zeigen in auffallender Weise die Erscheinung der Rekrystallisation unterhalb des Schmelzpunktes. Werden polierte Platten in einem

Luftbad erhitzt, so tritt bei 150° binnen einigen Minuten, bei 110° nach einer halben Stunde Mattwerden der polierten Flächen ein. Dieselben erscheinen in schräg auffallendem Licht gerunzelt, und unter einer guten Lupe sieht man, bei etwa 10facher Vergrößerung, ein hervorragendes Netzwerk, dessen Formen und Größenverhältnisse an das Netzwerk von gegossenem Zinn erinnern. Vollständige Übereinstimmung besteht indessen nicht, denn das Netzwerk des gegossenen Zinns ist vertieft, durch Einsinken der Fugen zwischen den Krystallgruppen entstanden, während Rekrystallisation ein hervorragendes Netzwerk liefert, durch vorspringende Kanten der neugebildeten Krystallplättchen hervorgebracht. Versuche an anderen Metallen und Legierungen haben gelehrt, daß hier nicht im strengen Sinne des Wortes von Neubildung die Rede sein kann, daß es sich wesentlich um Verschmelzung und Vergrößerung vorhandener Krystallreste handelt.

27. Cadmium. Die Angabe, daß dem Cadmium oktaëdrische Krystallform zukommt (u. a. in Gmelin-Kraut, anorg. Chem. 3, 62), dürfte auf Verwechselung der Kombination OR.R mit dem Oktaëder beruhen. Gießproben mit verschiedenen Mustern von käuflichem Cadmium gaben niemals Oktaëder, dagegen wiederholt schöne sechsstrahlige Rosetten (Fig. 39) und gut begrenzte sechsseitige Tafeln mit rhomboëdrischer Streifung, die bei 150facher Vergrößerung auch auf den Rosetten sichtbar wurde. Die Unterfläche der Gußstücke zeigte polygonale Felder, wie sie bei Zinn gefunden werden. Ätzung brachte hier nur schwache Anfänge von Moiré zum Vorschein, und eine krystallinische Struktur, die zwar nicht regellos ist, wie G. Rose (Pogg. Ann. 85, 293) angiebt, aber doch an Regelmäßigkeit und Deutlichkeit den Ätzfiguren von Zinn und Zink weit nachsteht. Die Subindividuen scheinen Rhomboëder von 15 μ Kantenlänge zu sein. Von Spaltung wurde an gegossenem Cadmium nichts wahrgenommen.

28. a) Zink. Dicke Stücke von käuflichem, gegossenem Zink zeigen blättrigen Bruch mit schiefwinkliger Streifung auf den spiegelnden Flächen. Die Erwartung, daß es bei einem so grobkrystallinischen Metall leicht gelingen müßte, durch Schmelzen und Abgießen die Krystallform zu ermitteln, wurde durch die Versuche nicht bestätigt. Meistens erhält man nach dem Verfahren von Stolba ähnliche Plättchen, wie von Zinn (s. 24, und Fig. 31), jedoch

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

mit weniger scharfer Begrenzung und Zeichnung. Bei zwei Versuchen wurden gut begrenzte sechsseitige Plättchen mit 5 mm Durchmesser erhalten, teils einzeln zerstreut, teils zu abgestumpften hohlen Pyramiden gruppiert. Glatte Gufsstücke von reinem Zink sind nicht leicht zu ätzen. Salzsäure greift stark an, giebt aber eine matte unreine Ätzung. Schwefelsäure, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, wirkt träge und giebt glanzlose Flächen. Am besten bewährte sich Schwefelsäure mit $^1/_5$ ihres Volumens Wasser. Oberflächliche Ätzung macht ein polygonales System von Furchen sichtbar, wie es weiter oben von Zinn beschrieben ist, und innerhalb der Polygone eine Streifung, wie sie auf den Endflächen der Rhomboëder von Eisenglanz und Korund gefunden wird. Diese gestreiften Flächen geätzter Stücke zeigen spiegelnden Glanz, auf Spaltung nach der basischen Endfläche deutend, die auch von Stolba als Spaltungsfläche angegeben wird. Daneben besteht indessen auch recht vollkommene Spaltung nach Rhomboëderflächen. Sie kann auf dünnen, gut krystallisierten Platten leicht durch Einhiebe in der Nähe der Ränder sichtbar gemacht werden. Die entstandenen Spalten kreuzen sich unter Winkeln von 60° und 120°, den Kombinationskanten von R und OR entsprechend. Durch tiefgehende Ätzung wird ein dreiseitig prismatisches Gefüge bloſsgelegt, ausnahmsweise gelingt dies auch durch Abgieſsen, nach Stolba's Verfahren. Die Säulen haben rauhe, geriefte Seitenflächen, sie stehen senkrecht zur Unterfläche der Platten und scheinen aus Rhomboëdern aufgebaut zu sein (Fig. 38), mit paralleler Verwachsung nach R und OR. — Die oben erwähnten Gruppierungen hexagonaler Tafeln gehören einer weniger gewöhnlichen Ausbildung hexagonaler Formen an, die an Natriumnitrat genauer studiert werden kann. In der Regel beginnt das Wachstum mit Verlängerung der Rhomboëderkanten, oder, an hexagonalen Tafeln, mit Verlängerung der Nebenachsen, wodurch zunächst dendritische Gebilde entstehen. Ausnahmsweise erfolgt das Wachstum durch Anlagerung von sechs Täfelchen um ein zentrales, mit paralleler Stellung der verwachsenden Kanten, so daſs von Beginn an ein geschlossenes Gebilde vorhanden ist. Diese Verwachsung, wahrscheinlich nach Rhomboëderflächen, ist bei Natriumnitrat selten, bei Zink scheint sie öfter vorzukommen, und zwar an der freien Oberfläche. Wird nun der noch flüssige Anteil des Metalles abgegossen, so werden die an der Oberfläche entstandenen dünnen Kry-

stallgruppen teils auseinandergezogen, teils durch Zusammenklappen in die erwähnte pyramidale Stellung gebracht.

Von Legierungen des Zinks mit Zinn und Blei wurden nur wenige einer mikroskopischen Untersuchung unterzogen, mit der Absicht, besseres Verständnis der Krystallform des Zinks zu gewinnen.

b) Zink-Bleilegierungen. Zink nimmt nur 1,2% Blei auf, die seine Krystallisation nicht merklich beeinflussen. Mit 5% und 10% Blei zusammengeschmolzen, krystallisiert es in parallel gelagerten breiten Blättern aus, zwischen welchen Blei mit einem kleinen Gehalt an Zink (1,6%) ausgeschieden ist.

c) Zink-Zinnlegierungen. Eine Legierung von Zink mit 10% Zinn krystallisiert leicht in Gestalt der weiter oben von reinem Zink beschriebenen dreiseitigen Prismen, am freien Ende in Rhomboëder und basische Endfläche auslaufend. Ihre stark hervortretende Streifung deutet einen regelmäfsigen Aufbau aus kleinen Rhomboëdern an. Die Legierung besitzt eine schöne weifse Farbe, die sich in trockener Luft gut hält und so beträchtliche Steifigkeit und Festigkeit, dafs sie für mancherlei kleinere Gufswaaren Beachtung verdient. Erhöhung des Gehaltes an Zinn auf 20% ändert wenig an der Krystallisation und dem Ansehen der Legierung.

29. Gewalztes Zink. Die unverkennbare Ähnlichkeit in dem Gefüge von Zinn und Zink legt die Frage nahe, ob auch eine Ähnlichkeit in ihrem Verhalten gegen Temperaturänderungen nachgewiesen werden kann. Zinn ist spröde bei sehr niedrigen Temperaturen, dehnbar bei gewöhnlicher und wiederum spröde bei 200°; Zink ist spröde bei gewöhnlicher Temperatur, wird dehnbar von 120°—150° und wiederum spröde in der Nähe seines Schmelzpunktes (400°). Man gelangt zu einer Übereinstimmung, wenn man annimmt, dafs die Temperatur, bei welcher die Spannung zwischen den Gefügeteilen ein Minimum wird, für Zink ungefähr 100° höher gelegen ist als für Zinn. Die Vergleichung der Temperaturen, bei welchen Rekrystallisation der beiden Metalle eintritt, führt zu demselben Ergebnis.

Reines Zink verträgt übrigens auch bei gewöhnlicher Temperatur das Auswalzen zu ziemlich dünnen Platten, an denen, im Vergleich mit gewalztem Zinn, das körnige Aussehen der gewalzten Flächen auffällt. Bei schwacher Vergröfserung sieht man ein flaches Relief von lichteren und stärker glänzenden Teilchen, und eine ober-

flächliche Ätzung läfst erkennen, dafs die Krystalle, und selbst noch die gröfseren Spaltungsstücke derselben zertrümmert sind. Man sieht dies vor allem an den Fugen der Polygone, die sich als Reihen glänzender eckiger Körner darstellen. Gewalztes Zink erinnert an die von Spring dargestellten gepreſsten (kalt geschweifsten) Metalle und Legierungen; man kann annehmen, dafs das angewärmte gegossene Metall zwischen den Walzen pulverisiert und fast gleichzeitig durch den gesteigerten Druck geschweifst wird. Käufliches Zinkblech zeigt oftmals das beschriebene körnige Gefüge; andere Stücke zeigen das maschige Gefüge, welches vielen Legierungen eigen ist (vgl. Silber-Kupfer, Fig. 8 und 9, und Zinn-Blei, Fig. 35). Gewöhnlich ist das Netzwerk ohne vorherige Ätzung sichtbar, und wird durch Ätzung mit verdünnter Schwefelsäure verwischt, ausnahmsweise wird es durch Atzung deutlicher oder wird überhaupt erst durch Ätzung hervorgerufen. In diesem Falle weist es auf einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Blei (über 1%), im ersten Falle weist es nicht auf Verunreinigung, sondern auf Rekrystallisation. Bei Versuchen mit polierten Platten von gewalztem, reinem Zink (zwischen 160° und 120° gewalzt) trat zwischen 220° und 250° Rekrystallisation ein, mit denselben Erscheinungen, wie auf poliertem Zinn. Man vergleiche Fig. 37, rekrystall. Zinn, und Fig. 41, rekrystall. Zink darstellend, beide bei 20facher Vergröfserung und ungeätzt. Ätzung verwischt das Netzwerk und läfst spärlich und unregelmäfsig verteilte Krystallblättchen zum Vorschein kommen (Fig. 40). Bei flüchtiger Besichtigung eines solchen Präparates kommt man zu der Vorstellung, dafs die Rekrystallisation sehr unvollständig gewesen sei. Erhitzung auf nahe an 300° während zwei Stunden ändert indessen nichts an dem Bilde, und bei eingehender Untersuchung bemerkt man in den matten Stellen lichtere Striche und Flecke, die teilweise bei veränderter Neigung der Präparate glänzend werden. Diese Beobachtungen führen zu einer anderen Auffassung, nämlich, dafs die regellos zusammengeschweifsten Krystalltrümmer auch zu regelloser Rekrystallisation Anlafs gegeben haben; dafs demzufolge in rekrystallisiertem Zinkblech, im Gegensatz zu der regelmäfsigen Anordnung der Krystallblättchen des gegossenen Zinks, regelloses krystallinisches Gefüge vorherrschen mufs. Übrigens sei noch bemerkt, dafs krystallinisches Gefüge von Zinkblech stets als ein Fehler zu betrachten ist, weil es die Bieg-

samkeit in hohem Grade beeinträchtigt, und als ein Zeichen schlechter Behandlung durch ungebührliche Erhitzung. Reines Zink erleidet keine Rekrystallisation bei dem Heifswalzen, auch dann nicht, wenn man die Walzen auf 150° und das Zink auf 200° erhitzt hatte.

30. Blei. So leicht es gelingt, auf erstarrendem Blei rechtwinklige Dendriten zu erhalten, so schwierig ist es, gut ausgebildete Krystalle zu erzielen. Die hierauf gerichteten Versuche haben ein paar vereinzelte Würfel von 50—70 μ und einige Krystallfacetten mit fiederiger Zeichnung ergeben, die auf Würfel und Pyramidenwürfel gedeutet werden konnten. An Krystallgruppen aus Pattinsonierkesseln ist leicht die rechtwinklige Verwachsung zu erkennen, aber die einzelnen Krystalle sind meistens durch Umhüllung mit geflossenem Metall unkenntlich gemacht. — Über das Schleifen und Polieren von Blei siehe 22, Silber-Bleilegierungen. Das Ätzen bietet noch mehr Schwierigkeit, als das Polieren. Essigsäure wirkt äufserst träge, und das Resultat entspricht nicht der aufgewendeten Zeit; Salpetersäure von 1,2 s. G. giebt in kurzer Zeit eine stumpfe Ätzung, auf der nur mit Mühe undeutliche Krystallgebilde zu entdecken sind. Am vorteilhaftesten scheint es, diese Säure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, eine halbe Stunde einwirken zu lassen, und die Ätzung nötigenfalls zu wiederholen. Man erhält auf diese Weise deutlich erkennbare rechtwinklige Dendriten, die jedoch mit denen von Silber-Kupfer- und auch mit denen von Zinn-Bleilegierungen verglichen, plump und schlecht gegliedert sind, so dafs man die Form der Subindividuen nicht ermitteln kann.

Gewalztes Blei hat ein feinkörniges Gefüge, in welchem spärlich schieferige und faserige Stellen von geringer Ausdehnung vorkommen. Rekrystallisation unter dem Schmelzpunkt konnte an diesem Metall bis jetzt nicht hervorgebracht werden.

31. a) Unter den Legierungen des Bleies ist das Hartblei an erster Stelle zu nennen, die Legierung mit 4—44% Antimon. Ein Zusatz von 5% Antimon vermehrt Härte und Steifigkeit des Bleies in auffallender Weise, ohne in entsprechendem Mafse die Dehnbarkeit herabzusetzen. Mit mehr als 25% Antimon wird das Metall bröckelnd, der Bruch körnig, mit glitzernden Blättchen, deren Gröfse mit dem Antimongehalt zunimmt. Die Härte bleibt, auch mit 50% Antimon, unter der Härte von Zink, gewöhnlich beträgt sie 1,5 bis

2,2. Salpetersäure ist kein gutes Ätzmittel für Hartblei, sie wirkt sehr gewaltsam und giebt einen dunkelfarbigen Überzug von pulverigem Antimon, bei längerer Einwirkung von verdünnter Säure entsteht eine Kruste von Antimon und einem Gemenge von Antimonoxyd und basischen Bleisalzen, die mit Schwefelnatrium entfernt werden kann. Salzsäure ist der Salpetersäure vorzuziehen. Sie wirkt auf Hartblei ungleich stärker als auf Weichblei, rauchende Salzsäure giebt auf Hartblei bei gewöhnlicher Temperatur lebhafte Wasserstoffentwickelung. Für das Feinschleifen und Polieren von Hartblei sind feine Wetzsteine und reichlicher Gebrauch von Wasser zu empfehlen. Geätzte Schliffe von antimonreichem Hartblei (30—50% Sb) geben ein Bild, wie es Fig. 42 darstellt, anscheinend regellos verteilte glänzende Nadeln und Stäbchen von 40—100 μ auf dunklem Grund. Durch Vergleichung mit Bruchflächen kommt man zu dem Schlufs, dafs dieselben, der Mehrzahl nach, Durchschnitte von dünnen Plättchen sein müssen, die man vereinzelt auch auf geätzten Schliffen findet, von dreiseitigem, vierseitigem und sechsseitigem Umrifs. Geätzte Schliffe von Hartblei mit 10% und 15% Antimon geben Bilder, die leichter zu deuten sind. Hier sieht man in einem feinkörnigen, sehr weichem Metall rechtwinklige Dendriten, vollkommen denen von Magnetit in Hochofenschlacken und glasreichen Basalten gleichend, und auch, wie diese, an den Enden ihrer Verzweigungen in voll ausgebildete Oktaëder auslaufend. Mit etwas Geduld gelingt es, nach dem Verfahren von Stolba, krystallisierte Oberflächen zu erhalten, welche die Beobachtungen an geätzten Schliffen bestätigen und zugleich Gelegenheit geben, die Härte der Oktaëder zu bestimmen. Dieselbe bleibt ein wenig hinter der von Zinn zurück (1,7; Blei = 1). Versucht man, Hartblei mit 40% Antimon krystallisieren zu lassen, so stöfst man auf die Schwierigkeit, dafs sich an der Oberfläche eine glatte oder feinschuppige Kruste von antimonreicher Legierung bildet. Nach einigen Versuchen gelingt es, dieselbe mit einem Streifen von steifem Papier kurz vor dem Erstarren der Metallmasse zur Seite zu schieben. Alsdann findet man ein dichtes Gewirr von Blättchen und Nadeln (30—70 μ) blofsgelegt, mit spärlicher, körniger Zwischenmasse. Hin und wieder sind die Nadeln zu sechsstrahligen Sternen verwachsen. Bei genauerer Untersuchung erkennt man auf der glatten Kruste dieselben Gefügeteile. Sie erscheinen hier in ziemlich regelmäfsigen

Reihen, als Subindividuen von schwach angedeuteten gröfseren Oktaëderflächen (300—500 μ). Aus alledem folgt, dafs in Hartblei, von 10—40% Antimon, härtere Oktaëder in einer weichen feinkörnigen Grundmasse ausgeschieden sind, und dafs die Oktaëder sehr vollkommene Spaltbarkeit nach Würfelflächen besitzen.

b) Letternmetall für kleine Typen, aus 60% Blei, 25 Antimon, 15 Zinn zusammengesetzt, ist weifs, bröckelnd, auf dem Bruch grobkrystallinisch. Härte etwa 2,2. — Diese Legierung ist leicht zum Krystallisieren zu bringen, es genügt, etwa 10 g auf einem Scherben oder in dem Deckel eines Porzellantiegels zum Schmelzen zu bringen und die Oxydhaut mit Papier abzustreifen. Man erhält so eine schön krystallisierte Fläche, auf welcher man unter schwacher Vergröfserung spiegelnde gleichseitige Dreiecke von 200—250 μ und weniger glänzende Quadrate von 120—150 μ sieht, durch ziemlich grofse, etwas eingesunkene Zwischenräume mit geflossenem, mehr grauem Metall getrennt. An den Dreiecken sieht man bisweilen die Ecken abgestumpft, der Kombination von Oktaëder mit Würfel entsprechend. Das Metall läfst sich leicht schleifen und mit reichlichem Wasser auf einem Wetzstein polieren. Dabei stellt sich heraus, dafs die Krystalle härter und spröder sind, als die Grundmasse und dafs vor allem die Dreiecke eine Neigung haben, durch Abbröckeln der Ecken sich zu Sechsecken umzugestalten. Salzsäure bewirkt schnell eine gute Ätzung, wobei die Grundmasse am stärksten angegriffen wird, und nun ein körniges, feinkrystallinisches Gefüge zeigt. Ihre Härte ist 1,5, die der Dreiecke 1,8, die Härte der Quadrate 2,4. In Form und Härte stimmen die letzteren mit den antimonreichen Würfeln in Britanniametall überein, während die Dreiecke als Oktaëder zu deuten sind, die nach Härte und Spaltung, wenn nicht identisch mit den Oktaëdern von Hartblei, jedenfalls denselben nahe verwandt sind.

32. a) Lagermetall aus 81,5 Zinn, 8,8 Antimon, 9,6 Kupfer zusammengesetzt (nord- und südholländ. Eisenb.; Maschinenfabr. in Breda), ist leicht zu schleifen und giebt mit starker Salzsäure gute Ätzung, deren Bild Fig. 43 in 60facher Vergröfserung darstellt. Auf einem feinkörnigen Grund von weichem Metall treten härtere Stäbchen (80—150 μ) und Würfel (40—100 μ) hervor. Die Würfel enthalten kein Kupfer, sie bestehen wahrscheinlich aus Zinn-Antimonlegierung von gleicher Beschaffenheit mit dem würflig krystalli-

sierenden Gemengteil des Britanniametalls. Das Kupfer befindet sich zum kleineren Teil in der Grundmasse, zum gröfseren Teil in den prismatischen Krystallen, die wiederum von zweierlei Art sind: kürzere, quer gegliederte Stäbchen, bis 30 μ dick, mit den in Fig. 59 abgebildeten Krystallen der Legierung 90% Cu + 10% Sn übereinstimmend, und dünne Nadeln, die vermutlich aus Kupfer und Antimon bestehen.

Lagermetall der preufsischen Bahnen, für schnelllaufende Achsen, aus 74 Zinn, 15 Antimon, 11 Kupfer, hat viel Ähnlichkeit mit dem eben beschriebenen. Die Würfel der Zinn-Antimonlegierung sind gröfser und zahlreicher, ebenso die Nadeln der Kupfer-Antimonlegierung, die hier schiefwinklige Verzweigung aufweisen, dagegen fehlen die dickeren Stäbchen der Zinn-Kupferlegierung. Lagermetall der preufsischen Bahnen aus 91 Zinn, 6 Antimon, 3 Kupfer, läfst die Gefügeteile des erstbeschriebenen erkennen, doch ist das Bild weniger auffallend. Die weiche feinkörnige Grundmasse ist reichlicher, die prismatischen Krystalle sind weit spärlicher vertreten.

Lagermetall der hannoverschen Bahnen aus 87 Zinn, 7,5 Antimon, 5,5 Kupfer steht in seiner mikroskopischen Zusammensetzung zwischen dem erst- und letztbeschriebenen.

b) Ähnlichen Bau, bei durchaus abweichender chemischer Zusammensetzung, hat Fenton's antifriction metal, zusammengesetzt aus 80 Zink, 14,5 Antimon, 5,5 Kupfer. Es ist härter, als die zinnreichen Lagermetalle, ritzt Kupfer, ist ein wenig hämmerbar, gut zu feilen und zu schleifen. Während des Schleifens macht sich ein unregelmäfsiges Netzwerk von langen Prismen durch gröfsere Härte (3,3) bemerklich. Das Ätzen geht mit verdünnter Schwefelsäure leicht von statten. Dabei kommen zuerst die langen gerieften Prismen (bis 1,5 mm lang) zum Vorschein, welche wesentlich das Gefüge bedingen. Durch die rote Färbung, welche sie unter dem Ätzen annehmen, verraten sie sich als eine der später zu beschreibenden zinkreichen Kupferlegierungen. Daneben werden kurze graue Prismen und würfelähnliche Gebilde sichtbar, die bei fortgesetzter Ätzung wieder verschwinden. Es sind wahrscheinlich Krystalle einer Zink-Antimonlegierung. Die reichlich vertretene Grundmasse ist auch hier wieder feinkörnig krystallinisch und weich.

c) Ganz abweichenden Bau hat das Magnolia antifriction metal, bestehend aus 77,8 Blei, 16,3 Antimon, 5,9 Zinn. Es ist,

nach chemischer Zusammensetzung und Gefüge, ein zinnhaltiges Letternmetall, feinkrystallinisch, und mit reichlicher, feinkörniger Grundmasse. Unter dem Mikroskop erkennt man auf der gut krystallisierenden Oberfläche die oben (31, b) beschriebenen Oktaëder der Blei-Antimonlegierung, hier 20—30 μ messend, und bei genauerer Untersuchung findet man auch Würfel der Zinn-Antimonlegierung, klein und spärlich gesät. Diese Legierung wird durch Drücken und Reiben sehr glatt, ist jedoch für schwer belastete Achsen zu nachgiebig.

Alle hier beschriebenen Lagermetalle haben die Mengung einer härteren, wenig biegsamen, mit einer weicheren, streckbaren Legierung gemein, und bei der Mehrzahl bilden die vielfältig gekreuzten Stäbe der härteren und steiferen Legierung ein Gerüst, welches die Achse stützt und wesentlich die Tragfähigkeit des Achsenlagers bedingt. Die harten Gefügeteile von Fentonmetall und von Bronze haben einerlei Härte, allein in der Bronze bildet die harte Legierung ein geschlossenes Cloisonné, ein zusammenhängendes, unnachgiebiges Fachwerk, während im Fentonmetall die weichere Legierung nicht vollkommen zwischen unbiegsamen Stäben eingeschlossen ist, die nach allen Richtungen neben und untereinander liegen, und nur stellenweise durch ineinander greifende Verzweigungen verzahnt sind. Daher die ungleich gröfsere Tragfähigkeit von Bronze. Andererseits haben die nachgiebigeren Lagermetalle den Vorzug gröfserer Glätte, weil ihre harten Gefügeteile nicht mit dem Metall der Achsen in unmittelbare Berührung kommen. Sie werden in das weichere Metall eingedrückt, das zwischen ihnen hervorgepreſst und in dünner Schicht, wie ein Schmiermittel von hochgradiger Konsistenz, zwischen ihnen und dem Metall der Achsen verteilt wird. Man kann sich hiervon an Letternmetall überzeugen, welches, infolge seiner Weichheit und des losen Gefüges seiner Dendriten, das nachgiebigste unter den Lagermetallen ist. Wenn man einen Schliff von dieser Legierung mit einem Tropfen Seifenwasser oder einer Spur Petroleum auf Spiegelglas reibt, so wird die Zeichnung, welche nach dem Schleifen mit Wetzstein und Wasser deutlich hervortrat, alsbald verschwinden, weil die hervorragenden Oktaëder und Würfel der härteren Legierungen niedergedrückt und Teilchen der weicheren Legierung über die ganze Fläche verschleppt werden. Soll in einem Achsenlager dieser Vor-

gang statthaben, so muſs noch eine andere Bedingung erfüllt sein: die Teilchen des Lagermetalles müssen starke Adhäsion unter sich und wenig Adhäsion zu glattem Eisen und Stahl zeigen. Diesen Zweck erfüllt ein kleiner Zusatz von Zinn zu Kupfer, und demselben Zweck dient ein Zusatz von Antimon zu Blei, welches in reinem Zustande die Erscheinungen des Klebens und Fressens in höchstem Maſse zeigt. Klümpchen, die an der Achse festgeklebt sind, werden komprimiert und reiſsen, an der beschädigten Stelle wieder angekommen, das nicht komprimierte, weniger feste Metall mit sich fort. Es ist das eine Erscheinung derselben Art, wie die Vergröſserung eines rollenden Schneeklumpens. Dem Fressen wird übrigens in wirksamster Weise durch das harte Gitterwerk der Lagermetalle Einhalt gethan, dessen Stäbe irgend gröſsere Teilchen der weichen Legierung von der Achse abstreifen, und so denselben Dienst leisten wie die Schabklingen an einer Druckwalze.

33. Leichtflüssige Legierungen, Abklatschmetalle. Es sollen hier nur einzelne, wismuthaltige Legierungen besprochen werden. In der Mehrzahl der leichtflüſsigen Legierungen kommen 2 T. Wismut auf je 1 T. Blei oder Zinn. Dem entsprechend wurden zunächst Legierungen von 2 Wismut, 1 Blei, 2 Wismut, 1 Zinn; 2 Wismut, 1 Cadmium angefertigt.

a) Die Wismut-Bleilegierung, welche nahezu der Formel Bi_2Pb entspricht, ist grau, mit einem Stich ins Rot, schneidbar, unter dem Hammer ein wenig bröckelnd. Sie krystallisiert leicht, in ausnehmend schönen sechsstrahligen Rosetten von 0,6—1,0 mm, die unter Winkeln von 60° verzweigt sind. Das Erstarren beginnt bei 250° (Wismut 264°) und ist bei 200° noch nicht beendigt. Mutmaſslich ist fast reines Wismut in bleireicher Mutterlauge auskrystallisiert.

Ganz anders verhält sich die Wismut-Zinnlegierung, welche annähernd der Formel BiSn entspricht. Ihr Erstarren verläuft in sehr kurzer Zeit, während welcher das Thermometer kaum um 5° sinkt. Die erstarrte Legierung ist weiſs, zeigt eine wenig gerunzelte Oberfläche, auf welcher ein schwaches Netzwerk mit sehr feiner, Eisblumen ähnlicher Zeichnung sichtbar ist, und nach dem Polieren und Ätzen mit Salzsäure ein schwaches schiefwinkliges Netz. Sie ist sehr spröde, bricht mit breiten, spiegelnden Spaltungsflächen auf denen doppelte Riefung, mit Winkeln von 120°, sichtbar ist.

Die Wismut-Cadmiumlegierung, deren Zusammensetzung sich der Formel BiCd nähert, zeigt auffallend starke Saigerung. Das Erstarren ist bei 120° noch nicht vollständig erfolgt. Die Legierung ist licht bläulich grau, etwas bröcklig, läfst sich aber doch zu recht dünnen Spänen schneiden. Das Ätzen gelingt am besten mit Salzsäure, unter Zusatz von Salpetersäure. Geätzte Flächen haben auffallende Ähnlichkeit mit geätzten Schliffen von grobkrystallinischem Zink. Auf der krystallisierten Oberfläche ist das Gefüge durch geflossenes Metall teilweise versteckt. Durch wiederholtes Anwärmen auf 120°—150° läfst sich dies beseitigen; alsdann treten auch hier, wie bei Zink, scharfe Rippen hervor, die sich unter stumpfen Winkeln treffen und durch tiefe, spaltähnliche Furchen getrennt sind.

b) Durch Zusammenschmelzen von 3 T. der Bleilegierung mit 2 T. der Zinnlegierung erhält man ein Abklatschmetall, welches bei 92° schmilzt. Dasselbe ist graulich weifs, schneidbar, leicht mit matter, rauher Oberfläche krystallisierend. In dem mikroskopischen Bilde sind rechtwinklige, nicht besonders schön entwickelte Dendriten (500—800 μ) vorherrschend, daneben fallen spiegelnde Nadeln und Blättchen auf. Von den sechsstrahligen Sternen der Bleilegierung ist nichts zu entdecken, so dafs hier eine neue, aus drei Metallen zusammengesetzte Verbindung vorzuliegen scheint, was durch qualitative Untersuchung der rechtwinkligen Dendriten bestätigt wird. Schmelzversuche unter dem Mikroskop lehren, dafs neben dieser Legierung noch eine zweite, als Mutterlauge zwischen den Krystallen, zugegen ist. Von dieser Zwischensubstanz geht die Schmelzung aus, in derselben Weise wie bei der zunächst zu beschreibenden Legierung.

c) Zusammenschmelzen von 8 T. der Bleilegierung mit 4 T. der Zinnlegierung und 3 T. der Cadmiumlegierung liefert ein Abklatschmetall (Lipowitz' Legierung), das bei 60° schmilzt und bei 55° erstarrt. Dies Metall ist weifser als das vorige, seine krystallinische Oberfläche ist mehr feinkörnig, dabei ist es wenig spröde, sogar ein wenig biegsam, läfst sich sehr gut feilen, schneiden und gravieren. Die Untersuchung der krystallisierten Oberfläche läfst nichts von dem Gefüge der Blei- und Zinnlegierungen erkennen, dagegen macht sich das Gefüge der Cadmiumlegierung deutlich geltend. Man glaubt scharfkantige dreiflächige Höcker zu sehen,

mit spiegelnden Flächen, und in den Furchen zwischen ihnen teils geflossenes, teils körnig krystallinisches Metall. Das Schleifen erfolgt wie bei Letternmetall, unter reichlichem Zusatz von Wasser, das Ätzen geht mit Salzsäure von 1,12 s. G. leicht und schnell von statten. Auf ungeätztem Schliff macht sich die Cadmiumlegierung durch gröfsere Härte und Glätte bemerklich; unter schwacher Vergröfserung erscheint sie glänzend weifs, auf matterem, rötlichgrau und weifslichgrau gesprenkeltem Grunde. Es sind aber nicht weifse Dreiecke, sondern weifse Striche, oft an den Enden zugespitzt, offenbar Durchschnitte dünner Plättchen. Nach Ätzung mit Salzsäure, während welcher gelinde Wasserstoffentwickelung wahrzunehmen ist, erscheinen diese Striche rötlich, matt, auf glänzendem, weifslichem Grunde. Man hat jetzt ein ähnliches Bild, wie von graphitführendem Roheisen. Zusammen sind die beschriebenen Bilder recht charakteristisch für die leichtflüssigen Legierungen von Wood und Lipowitz, zumal wenn durch Behandlung mit Ammoniak die Abwesenheit von Kupfer festgestellt wird.

Wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes eignet diese Legierung sich besonders zu Schmelzversuchen unter dem Mikroskop. Kommt es dabei nicht auf Bestimmung der Temperatur an, so kann man sich mit einem Gasflämmchen helfen, welches unter dem Objekttisch angebracht wird, nachdem man den Spiegel zur Seite geschoben hat. Man klopft das eine Ende eines dünnen Bleirohrs um eine Nähnadel zusammen und bringt die so erhaltene Brenneröffnung unter die Öffnung des Objekttisches, etwa 15 mm unter seiner oberen Fläche. Die Höhe der Flamme, die für Woods und Lipowitz' Metall kaum 7 mm sein soll, regelt man am besten durch einen Quetschhahn. Mit höherer Flamme kann man, ein Objektiv von mindestens 2 cm Abstand vorausgesetzt, Wismut und Zinn unter dem Mikroskop krystallisieren lassen. Das Objekt bringt man auf ein Stück dünnes Messingblech, dessen Ecken etwa 2 mm abwärts gebogen sind. Um Anschmelzen zu verhüten oxydiert man es vor dem Gebrauch durch Ausglühen. Über der Flamme kann ein Streif Asbestpappe in den Falz für den Objekttischnicol eingeschoben werden, um das Erhitzen zu mäfsigen oder zu unterbrechen. Mit dieser einfachen Vorrichtung sieht man auf krystallisierten Flächen von leichtflüssigem Metall, wie die Schmelzung von den Furchen zwischen den Krystallen ausgeht und allmählich die

Krystallplättchen unterhöhlt, bis dieselben umfallen und in der flüssigen Masse aufgelöst werden. Unterbricht man die Erhitzung, ehe dies eintritt, so macht das Erstarren denselben Eindruck, wie das letzte Stadium der Krystallisation eines Tropfens Salzlösung, wenn zwischen den Krystallen die letzten Anteile Wasser verdunsten. Für Schmelzversuche an Schliffen kommt man auch zum Ziel, durch zweckmäfsige Handhabung des Schiebers unter dem Objekttisch, doch ist hierfür Luftheizung mittelst eines konischen, aus dünnem Messingblech gerollten Rohres bequemer. Dasselbe wird in schräger Stellung unter dem Objekttisch angebracht, so dafs sein weiteres Ende etwa 5 cm hervorsteht und mit einer kleinen Bunsenflamme geheizt. Die Hitze läfst sich leicht regeln, je nachdem man einen kleineren oder gröfseren Teil der Rohrwandung bestreichen oder gar einen Teil der Flamme in das Rohr eintreten läfst. Dem Messingblech, das als Objektträger dient, giebt man 10° Neigung nach vorn zu, und läfst unter 70° Lampenlicht auf das Objekt fallen. Man kann sich nun leicht überzeugen, dafs auch die gefleckte Zwischensubstanz nicht gleichmäfsig schmilzt. Das Schmelzen geht von zahlreichen kleinen Flecken aus, die bei Wiederholung des Versuchs nahezu unverrückt bleiben, wenn derselbe bei beginnender Schmelzung unterbrochen wurde, und sie greift nach Art eines Auflösungsprozesses um sich. Es scheinen die weifsgrauen Flecke zuerst flüssig zu werden, doch ist dies schwer festzustellen, weil Farbe und Glanz sich kurz zuvor ändern und die Grenzen sich verwischen. Die Striche der Cadmiumlegierung bleiben geraume Zeit bestehen, dies sieht man besonders gut, wenn sie durch flüchtige Behandlung mit Salzsäure matt rot gefärbt wurden.

Dass bei dem Schmelzen von leichtflüssigen Metallen Auflösung mitwirkt, analog der Amalgamierung strengflüssiger Metalle durch Quecksilber, läfst sich in überzeugender Weise darthun durch Schmelzen eines Gemenges von gepulvertem Wismut, Blei, Zinn und Cadmium bei der Temperatur von siedendem Wasser. Man mengt grobe Feilspäne im Gewichtsverhältnis 15 : 8 : 4 : 3 und schüttet das Gemenge in ein Reagierglas mit ein wenig Wasser, das in gelindem Sieden gehalten wird. Es zeigt sich keine Veränderung, auch nicht nach halbstündigem Sieden. Werden aber einige Milligramme der fertigen Legierung zugefügt, oder wird ein Eisendraht in das Metallpulver gesteckt, an welchem einige winzige

Quecksilbertröpfchen haften, so wirken diese wie ein Ansteckungsstoff, man bemerkt alsbald Zusammensinken, und wenn jetzt ein Tropfen Salzsäure zugesetzt wird, um Oxydhäutchen zu entfernen, so erfolgt schnell vollständige Verflüssigung. — Spring hat durch Kompression gemengter Feilspäne der einzelnen Metalle Zylinder hergestellt, deren Schmelzen in siedendem Wasser wiederholt als vollgültiger Beweis für die Bildung von Legierungen durch Kompression bei niedriger Temperatur hingestellt worden ist. Bedenkt man, dafs grobe Feilspäne von kaltem Metall Brandwunden verursachen können, so scheint es möglich, dafs bei dem Feilen der Zylinder zwischen der ersten und zweiten Kompression kleine Quantitäten leichtflüssiger Legierung entstanden sein können, welche bei dem späteren Erhitzen dieselbe Wirkung hervorgebracht haben, wie in dem soeben beschriebenen Versuch mit losen Feilspänen. Eine Wiederholung des Spring'schen Versuches, wobei Feilen des komprimierten Metallgemenges ausgeschlossen sein müfste, wäre zu Klarstellung der Sachlage wünschenswert.

3. Kupfer und Kupferlegierungen.

34. Kupfer. a) Reines Kupfer kann durch Elektrolyse und durch Schmelzung zum Krystallisieren gebracht werden. An Kupfer, das in galvanischen Elementen niedergeschlagen ist, sieht man oft frei hervorragende Krystallecken, die an Oktaëder denken lassen. Genauere Untersuchung läfst erkennen, dafs diese Metallmassen kubisch krystallisiert sind, die frei hervorragenden Krystalle Würfel, vorwiegend in der Richtung der freien Ecke ausgebildet. Auf gegossenem Kupfer sind freiliegende Krystallindividuen selten; man erhält sie auch nicht durch Abgiefsen des flüssigen Anteils während der Krystallbildung oder durch Abtropfenlassen von krystallinischem Kupfer in einer reduzierenden Flamme. Man hat, wie bei Silber, mit Überzügen von geflossenem Metall zu kämpfen, welche die Einzelheiten der Krystalle verdecken, aufserdem mit Gasentwickelung aus dem flüssigen Metall und mit Verunreinigung durch Kupferoxydul. Das Spritzen hemmt die Krystallbildung nicht, wohl aber macht es dieselbe unregelmäfsig. Es bewirkt das Auftreten von strahligen Sphärolithen und Krystalldrusen, die in ruhig krystallisierendem Kupfer nicht vorkommen. Als ein gutes Verfahren, die

beiden erstgenannten Übelstände zu umgehen, kann empfohlen werden, möglichst schnell, in einem bereits hellglühenden Tiegel unter Holzkohlenklein zu schmelzen, und in eine Form aus Kohle zu gieſsen, die mit der Lötrohrflamme vorgewärmt wurde und die nach dem Guſs mit einer glühenden Kohle bedeckt wird. Die besten Krystallgebilde pflegen am Rande des Meniskus und an der Unterfläche der Guſsstücke zu entstehen. Dünne Oxydhäutchen lassen sich durch Eintauchen des erwärmten Metalls in verdünnte Schwefelsäure beseitigen. Salpetersäure giebt schönere Farbe und lebhaften Seidenglanz, zerstört aber die feineren Einzelheiten der krystallisierten Flächen. Auf solchen Guſsstücken treten vornehmlich prismatische Gebilde auf, aus treppenförmig aufeinander gesetzten Würfeln bestehend (Fig. 45). Oft sind diese Treppen von auſserordentlicher Feinheit und zu hunderten in streng paralleler Stellung angeordnet. Solche Oberflächengestaltung liegt dem Seidenglanz von krystallisiertem Kupfer zu Grunde. Weniger häufig sind farnblattähnliche Dendriten, die mehr den Legierungen des Kupfers eigen sind. Für Schliffe ist starke Salpetersäure, von mindestens 1,3 s. G. als Ätzmittel für Schaustücke zu empfehlen, bei denen Schönheit der Farbe und des Glanzes Hauptsache ist; kommt es auf Feinheit der Ätzung an, so ist Ammoniak bei weitem vorzuziehen. Auf geätzten Schliffen von reinem Kupfer wird man auſser stellenweise auftretendem Seidenglanz kaum noch Anzeichen von krystallinischem Gefüge finden. Sehr kleine Mengen von anderen Metallen, auch Verunreinigung durch ein wenig Kupferoxydul, machen die Umrisse der Krystalle sichtbar (Fig. 78). Sie werden in den Fugen der Krystalle ausgeschieden, meistens als leichtflüssige Kupferlegierungen. Gold und Zink (1%) bringen ein gelbliches Netzwerk hervor, Arsen, Antimon, Zinn (1%), Blei (0,5%), Aluminium (0,2%), Silber (unter 0,1%) ein graues Netzwerk. Kleine Mengen von Kupferoxydul verraten sich nicht durch abweichende Farbe, sondern nur durch stärkere Ätzung der Fugen. In gröſserer Menge macht Kupferoxydul die Bruchflächen körnig, matt ziegelrot, auch auf gefeilter Fläche ist die dunklere Färbung bemerklich, durch Ätzen wird sie groſsenteils aufgehoben. Es wirkt hemmend auf die Krystallisation des Kupfers. Elektrolytischem Kupfer kann viel Oxydul beigemengt sein, dieser Verunreinigung ist es zuzuschreiben, daſs manches schön krystallisierte galvanische Kupfer

nach dem Schmelzen spärliche und unvollkommene Krystallisation zeigt. Ebenso verhält sich hammergares Kupfer, das wiederholt im offenen Tiegel oder vor der freien Flamme umgeschmolzen wurde. Es wird dabei dickflüssig, sprüht Funken und spritzt, giebt blasige Güsse, bricht leicht und kurz, ohne Biegung, ist auf der Bruchfläche grobkörnig, matt, bräunlichrot. Schliffe von solchem verbrannten Kupfer werden durch Ammoniak besonders schnell und stark angegriffen. Man findet auf den geätzten Flächen tiefe Spalten zwischen den Krystallen. Offenbar sind dieselben durch schnelle Auflösung des daselbst angehäuften Kupferoxyduls entstanden, und es ist wohl anzunehmen, dafs das Oxydul als solches ausgeschieden ist, das heifst, nicht an einen Teil des Kupfers gebunden. Jedenfalls steht die dunkle Farbe, die brüchige Beschaffenheit und das erdige Ansehen der Bruchfläche in engstem Zusammenhang mit dieser Ausscheidung von Oxydul zwischen den Krystallen.

b) Verbranntes Kupfer wird durch Umschmelzen mit Borax wenig verbessert, dagegen stellt sich auf Zusatz von 0,5% Zink oder Aluminium, in Gestalt von Messing oder Aluminiumkupfer, sofort die Dünnflüssigkeit und Krystallisationsfähigkeit wieder ein. Diese Reduktionsmittel, zu denen sich noch das Zinn gesellt, haben den Fehler, dafs ihre Oxyde unschmelzbar sind, und also zum Teil an die Stelle des Kupferoxyduls kommen. In der That ist verbranntes Messing schwer wieder herzustellen und noch schwerer verbranntes Aluminiumkupfer. Phosphor ist frei von diesem Fehler, ist aber mit dem Übelstand behaftet, dafs ein kleiner Überschufs einen starken Einflufs auf die Festigkeit und Biegsamkeit des Metalles hat, und schwer zu beseitigen ist. Natrium leistet dieselben Dienste wie Phosphor und hat keinen der aufgezählten Fehler. Schon 0,1% Natrium hat stark reduzierende Wirkung. Natriumhaltiges Kupfer ist dünnflüssig, in hohem Grade krystallisierbar, lichter gefärbt als elektrolytisches Kupfer, und von ungewöhnlicher Weichheit und Zähigkeit. Auf Schliffen hält es schwer, durch Ätzen oder Anlassen die Grenzlinien der Krystalle herauszubringen, Schmieden oder Walzen vertilgt in solchem Kupfer schnell und vollständig die Spuren von krystallinischem Gefüge. Nach ein- oder zweimaligem Schmelzen vor der Gebläseflamme hat es wieder die Eigenschaften von gewöhnlichem Kupfer angenommen. Das Natrium scheint berufen, als Reduktions- und Schutzmittel von strengflüssigen Metallen

bei dem Umschmelzen, Legieren und Gieſsen in groſsem Umfange Verwendung zu finden. Wahrscheinlich sind Alkalimetalle bei dem Raffinieren des Kupfers von alters her in Anwendung gewesen, ohne daſs man darum gewuſst hat. Kupfer liefert bisweilen stark alkalisch reagierendes Oxyd, und diese Reaktion kann kaum von etwas anderem als von Alkalimetall hergeleitet werden, das bei dem Polen aufgenommen wurde. Stark alkalische Reaktion wurde von einem überpolten Kupfer erhalten, weniger stark reagierte Spritzkupfer und Rosettenkupfer; von dickem Kupferblech wurde keine alkalische Reaktion erhalten. Bei diesen Versuchen wurde das Kupfer durch Abschaben gereinigt, mit einer in verdünnter Schwefelsäure abgebeizten und in Wasser gereinigten Feile zerkleinert und die Feilspäne durch Glühen in einem Thonschälchen oxydiert.

c) Gewalztes Kupfer. Hämmern und Walzen verändert das Gefüge des Kupfers in hohem Maſse (Fig. 78, 79). Seine Dehnbarkeit und Weichheit lassen weitgehende Streckung, Biegung und Fältelung der Krystalle zu, so daſs bearbeitetes Kupfer von guter Beschaffenheit ein feinfaseriges Gefüge erhält, welches in das Feinkörnige übergehen kann, wenn bei der Bearbeitung wiederholtes Ausglühen zu Hilfe genommen wurde. Erkennbare Überbleibsel von Krystallen sind darin spärlich vertreten: wo sie häufiger angetroffen werden, kann man überzeugt sein, daſs das Metall nach dem Strecken ausgeglüht worden ist (Fig. 79, 80).

35. Zinn-Kupferlegierungen, Bronzen. Nach dem Gefüge kann man zwei gröſsere Gruppen machen: kupferreiche Bronzen, mit 1—25% Zinn, und zinnreiche Bronzen, mit mehr als 30% Zinn. In der ersten Gruppe macht das Glockenmetall, mit 15—25% Zinn, in der zweiten das Spiegelmetall, mit 25—35% Zinn, durch ihr besonderes Gefüge je eine Unterabteilung. Mit Ausnahme des Spiegelmetalls, das auf dem Bruch und im Schliff homogen erscheint, lassen alle Bronzen einen kupferreichen und einen zinnreichen Gemengteil erkennen; je nachdem das Kupfer oder das Zinn vorherrscht, tritt der eine oder der andere Gemengteil als Grundmasse auf, in ähnlicher Weise die Rollen wechselnd, wie die beiden Gemengteile der weiter oben (20) besprochenen Silber-Kupferlegierungen. Zusatz von Zink ändert hieran wenig. Zusatz von Blei macht das Gefüge verwickelter, durch Auftreten eines dritten Gemengteils von abweichender Gestaltung. — Zinn beeinfluſst die

physischen und chemischen Eigenschaften des Kupfers in weit stärkerem Maße als Silber dies thut. Legierungen mit 1—6% Zinn können unter der Benennung schmiedbare Bronze zusammengefaßt werden, sie sind rot bis gelbrot, lassen sich kalt zu Blechen hämmern und walzen. Legierungen mit 8—18% Zinn werden als Geschützbronze und Maschinenbronze verwendet, sie sind rötlichgelb bis schmutzig goldgelb, die Härte steigt bis 3,8, die Dehnbarkeit hat stark abgenommen. Die Grenze der Hämmerbarkeit kann zwischen 15 und 18% Zinn gesetzt werden. Glockenbronze ist graulichgelb bis grau, ihre Härte geht über 4 hinaus, sie nimmt von leichten Schlägen mit der Ecke eines Hammers schwache Eindrücke an, zerspringt aber bei anhaltendem Hämmern und unter stärkeren Schlägen. Von Ätzmitteln wird sie langsam angegriffen. Man nähert sich hier einem Wendepunkt, der mit der Spiegelbronze (31,8% Sn) erreicht wird. Härte, Sprödigkeit und Widerstand gegen Ätzmittel erreichen hier ein Maximum. Die zinnreicheren weißen Bronzen sind wenig untersucht und haben in der Technik wenig Anwendung gefunden. Ihre Härte sinkt mit steigendem Zinngehalt bis 3,1, und die zinnreichsten Legierungen (80 bis 90% Sn) werden von verdünnter Salzsäure und selbst von starker Essigsäure angegriffen.

36. Schmiedbare Bronze und Geschützbronze. Erstere enthält 1—6%, letztere 8—12% Zinn. Zwischen beiden Unterabteilungen besteht keine wesentliche Verschiedenheit des Gefüges und auch das chemische Verhalten zeigt viel Übereinstimmendes. Die ausgesprochene Neigung zum Zerfallen in Legierungen von verschiedener Farbe und ungleichem chemischen Verhalten macht die Untersuchung des Gefüges leicht, und die Genauigkeit, mit welcher Veränderungen desselben durch Abänderung des Erkaltens, durch mechanische Bearbeitung, durch Glühen, mit oder ohne Ablöschen, verfolgt werden können, läßt das Studium dieser Kupfer-Zinnlegierungen besonders interessant und lehrreich erscheinen.

Um kleine Proben von roter Bronze herzustellen, für einen oder zwei Schliffe ausreichend, bedarf es keines Tiegels. Man schmelzt das Kupfer mit ein wenig Borax auf Kohle vor der Gebläseflamme, rührt nach dem Zufügen des Zinns mit einem oxydierten Eisendraht um und macht durch kurzes Anblasen mit reduzierender Flamme die Metallkugel blank und dünnflüssig. Soll

die Legierung möglichst langsam erkalten, so deckt man sie mit einer glühenden Kohle und richtet eine kleine Flamme auf diese; ist möglichst schnelle Erstarrung beabsichtigt, so führt man die Schmelzung in einer flachen Vertiefung aus und legt einen Hammer auf das flüssige Metall. Der Abbrand beträgt, bei schneller Ausführung, etwa 3%, kaum soviel als im Tiegel. Für weifse Bronze taugt dies einfache Verfahren nicht, und auch das Umschmelzen von roter und gelber Bronze in der freien Flamme hat seine Bedenken, falls man nicht in der Lage ist, ein wenig Phosphorkupfer oder Phosphorzinn zufügen zu können. Das Metall wird sonst leicht dickflüssig und erhält unvollkommen ausgebildetes Gefüge. Wie bei Kupfer, ist Borax nicht imstande, die ursprüngliche Beschaffenheit herzustellen. Die erstarrte Bronze hat gewöhnlich reine, glänzende Flächen, wo nicht, so löscht man sie in verdünnter Schwefelsäure ab und putzt mit Bürste und Leinen. Man läfst hierauf eine vorläufige Besichtigung mit einer guten Lupe oder schwacher Mikroskopvergröfserung folgen, wobei eine Klemmpinzette zweckmäfsig ist, um das Metallstück von allen Seiten besichtigen zu können, und thut gut, schön oder eigenartig krystallisierte Teile abzusägen oder abzuhauen, um hiervon besondere Präparate zu machen, an denen nur die Unterseite befeilt wird. Bronze bedarf kaum eines schützenden Überzuges, verträgt aber einen dünnen Anstrich mit Kopallack sehr gut. Das Feilen, Schleifen und Polieren macht keine Schwierigkeit, in betreff desselben kann auf den Abschnitt über die Herstellung von Beobachtungsobjekten verwiesen werden (7). Rote Bronze krystallisiert in derselben Weise wie Kupfer. Auf den ersten Blick fällt nur die deutlichere Trennung der Krystalle auf und die vielen farnblattähnlichen Krystallaggregate. Erst bei genauerem Zusehen entdeckt man auf dem Grunde der Furchen zwischen den Krystallen schmale Leisten, die auf krystallisiertem Kupfer nicht vorkommen, und sich auch durch abweichende, gelbliche oder weifsliche Färbung auszeichnen. Sie sind bei einem Zinngehalt von 2% bereits deutlich wahrzunehmen. Man sieht diese Leisten nicht in allen Furchen, stellenweise sind die Fugen zwischen den Krystallen nicht ganz gefüllt. Hier ist die Mutterlauge, eine leichtflüssige, zinnreiche Bronze, nach dem Innern des Metallstücks weggesunken, während sie an anderen Stellen durch die Kontraktion des bereits erstarrten Kupfers ausgepreſst wurde. Bei

einem Zinngehalt von 8—12% ist die Dicke der Leisten erheblich gewachsen, daneben nehmen gefiederte Krystallgebilde gröfseren Raum ein, die kubischen Krystalle verdrängend. Die Leisten endigen stellenweise in keulenförmigen Anschwellungen und hier zeigen sich Andeutungen von Krystallisation der zinnreichen Legierung, so weit man sehen kann, in sehr kleinen, reihenweise an einander gefügten Würfeln.

Wenig bekannt sind die herrlichen Anlauffarben der roten Kupfer-Zinnlegierungen. Sie haben dieselben dem Kupfer zu danken, auf welchem die Farben von Orange der ersten bis zum Blaugrün der zweiten Ordnung besonders schön zum Vorschein kommen. Bronze hat ihre lebhaftesten Anlauffarben im Orange und Hochrot; die stärksten Farbengegensätze im mikroskopischen Bilde erhält man mit Rotviolett, mufs dann aber scharf aufmerken, weil diese Farbe schnell in Blau und fahles Grün übergeht. Mit steigendem Zinngehalt zieht sich das Maximum der Färbung nach dem Gelb hin und erfordert das Anlaufen eine stärkere Hitze. Der Unterschied ist so grofs, dafs in 6proz. Bronze die zinnreichsten Aussaigerungen gelblichweifs sein können, indessen die kupferreichsten Stellen des Schliffes das Rotviolett der zweiten Ordnung erreicht haben. Bei schmiedbaren Bronzen mit 1—4% Zinn kommt man mit Anlauffarben reichlich so weit, als mit Ätzen. Für Geschützbronze, mit 8—12% Zinn, empfiehlt es sich, Ätzung und Anlauffarben zu vereinigen. Man läfst bis zum Orange, für stärkere Ätzung bis zum Blaugrün anlaufen, erhitzt, nach genugsamer Betrachtung des mikroskopischen Bildes nochmals, löscht in Schwefelsäure 1 : 20 ab und kann nach dem Spülen und Trocknen mit Filtrierpapier oder weichem Leinen die Ätzfiguren studieren, die nach diesem Verfahren auf Bronze von ausgezeichneter Schärfe und Deutlichkeit erhalten werden. Bis zu 8% Zinn wird der kupferreiche Gemengteil entschieden rot, der zinnreiche fast weifs, mit höherem Gehalt an Zinn schwächt sich der Gegensatz der Färbung allmählich ab. Ammoniak kann bei dem Abspülen von Nutzen sein, einen trüben Überzug aufzulösen, ist jedoch nur im Notfall anzuwenden, weil es die Bronze gelblich macht und hierdurch den Farbenkontrast herabsetzt. Es sind, streng genommen, nicht Ätzfiguren, die man nach diesem Verfahren erhält, sondern Brennfiguren, denn stark verdünnte Schwefelsäure wirkt nur auf das bereits gebildete Oxyd des Kupfers. Dafs diese Brenn-

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

figuren, abgesehen von ihrer überlegenen Schärfe und Feinheit, mit Ätzfiguren, im gewöhnlichen Sinn des Wortes, übereinstimmen, ist aus Vergleichung von Fig. 48 und Fig. 49 ersichtlich, und findet überdies bei der Untersuchung von Messing weitere Bestätigung. Erwärmt man solch ein geätztes Präparat, so erfolgt das Anlaufen schneller als vor dem Ätzen und liefert starke Gegensätze der Färbungen. Man erhält nach diesem Verfahren Bilder von so scharfer und kräftiger Zeichnung, dafs die Anwendung desselben alle Empfehlung verdient.

Für schwache Ätzungen auf Bronze hat man an starker Ammoniakflüssigkeit ein bequemes, schnell und sauber arbeitendes Ätzmittel. Bei kurz andauernder Einwirkung löst es fast ausschliefslich Kupfer und kann mit Vorteil angewendet werden, wenn es gilt, kleine Mengen von Zinn oder Blei sichtbar zu machen; ein Prozent, und selbst noch etwas weniger, läfst sich schnell und sicher damit nachweisen. Bei längerer Einwirkung wird auch das Zinn angegriffen und die Färbungen werden eintönig. Man kann versuchen, die Farben durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure zu verbessern.

Für tiefer eindringende Ätzung hat man die Wahl zwischen Salpetersäure und chlorhaltigen Ätzmitteln. Verdünnte Salpetersäure ist nicht zu empfehlen; starke Salpetersäure giebt gefällige Präparate von gelblicher Färbung und lebhaftem Glanz, die nach raschem Abspülen und Trockenreiben fertig sind, hat aber den Nachteil, auch den zinnreichen Gemengteil stark anzugreifen. Ätzung mit starker Salzsäure, welcher man, nach Bedarf, Salpetersäure oder fein geriebenes Kaliumchlorat zusetzt, geht weniger in die Breite, man erhält damit schärfere Zeichnung, mehr den eben besprochenen Brennfiguren gleichend, mufs aber mehr Zeit und Arbeit aufwenden, als für eine Ätzung mit starker Salpetersäure. Nach dem Ätzen mit Salzsäure haben die Schliffe eine unansehnliche graue Farbe, die am besten durch Überfahren mit rauchender Salzsäure weggenommen wird. Zeigt sich nach dem Spülen und Abreiben, dafs die Reinigung nicht genügend ausgefallen ist, so hilft man mit Ammoniak nach.

37. Geätzte Schliffe von Kupfer mit 1% Zinn zeigen ein feines lichtes Netzwerk, schwächer als das Netzwerk, welches Kupfer mit 1% Silber (Fig. 8) zeigt. Mit 2% Zinn wird das Netzwerk voll-

kommen deutlich; man bemerkt an den Netzfäden gelbliche Färbung. Mit 4% Zinn hat die Dicke der Netzfäden so weit zugenommen, dafs sie bei 20facher Vergröfserung auf den ersten Blick auffallen und Härteprüfung zulassen. Ihre Härte ist etwa 3,2, auch die Krystalle der kupferreichen Legierung, welche einen schwachen Stich ins Gelbe angenommen hat, sind merklich härter, als reines Kupfer. Die Legierung kann bei gewöhnlicher Temperatur zu ziemlich dünnem Blech gewalzt werden, allerdings nur mit wiederholtem Ausglühen, weil sie durch das Walzen weit schneller und stärker federnd wird, als reines Kupfer. Für die Verwendung zur Bekleidung von Schiffen kommt es vor allem darauf an, das Fachwerk von schwerlöslicher zinnreicher Legierung unversehrt zu erhalten. Durch Gieſsen bei niedriger Temperatur und schnelles Erstarren mufs dahin gewirkt werden, ein zweites Stadium der Saigerung abzuschneiden (s. Legierungen der Edelmetalle mit Kupfer, 18b und 20), da Knötchen einer spröden weifsen Bronze unfehlbar Zerreifsungen des Fachwerkes herbeiführen würden. Allein bei aller Vorsicht sind Zerreifsungen der dünnen Zwischenwände (12—20 μ) nicht ganz zu vermeiden. Zumal an den Schichten, die senkrecht zur Streckungsrichtung standen, kommen sie öfter vor, und jede derartige Beschädigung bedeutet örtliche Schwächung des Widerstandes gegen Ätzung durch die Salze des Seewassers. Nimmt man dabei in Betracht, dafs die Dicke der schützenden Zwischenschichten durch die Streckung auf wenige Mikromillimeter herabgesetzt wird, so kommt der Glaube an die Vortrefflichkeit der schmiedbaren Bronze als Material für Schiffsbekleidung wohl etwas ins Wanken, zumal, wenn man sich überzeugt hat, dafs sie von anderen streckbaren Legierungen an Homogenetät und Widerstandsfähigkeit gegen Ätzmittel weit übertroffen wird. S. weiter unten (50) Kupfer-Aluminiumlegierungen.

Durch 6% Zinn wird die Streckbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur stark beeinträchtigt; es treten Kantenrisse auf, die auch durch wiederholtes Ausglühen nicht zu verhüten sind. Das Netzwerk ist messinggelb, bei gut entwickelter Krystallisation (Fig. 49) mit weifslichen Punkten und Strichen durchsetzt.

38. Von besonderem Interesse sind die Legierungen mit 8% bis 18% Zinn, wegen ihrer Verwendung zum Gufs von Geschützen und im Maschinenbau. Es mögen deshalb einige der Proben im

einzelnen beschrieben werden, die ich der Gefälligkeit der k. Geschützgiefserei und der Artilleriewerkstatt in Delft zu verdanken habe.

1. Achtprozentige Bronze, Mündung eines Feldgeschützes. Die Gemengteile sind scharf geschieden, die gelbe, zinnreiche Legierung bildet ein unregelmäfsiges Netzwerk, dessen Fäden 100—150 μ dick sind. Die kupferreiche Legierung ist blafsrot, sie bildet auf der Schliffläche verschobene Vierecke und unvollkommene Kreuze von 200—500 μ. Sogenannte Zinnflecke — Anhäufungen von ungewöhnlich zinnreicher Legierung des zweiten Saigerungsstadiums — kommen nur vereinzelt vor. Härte der kupferreichen Legierung unter 3,2, Härte der zinnreichen Legierung 3,3.

2. Zehnprozentige Bronze, zu Barren gegossen. Schön ausgebildete rechtwinklige Rosetten, aus Würfeln von 100 μ zusammengesetzt. Die etwa 20 μ messenden Fäden der lichtgelben zinnreichen Legierung haben oft eine fast weifse Mittellinie, aufserdem sind die meisten der blafsroten Würfel mit einem schmalen weifsen Saum eingefafst, der sich deutlich von dem Blafsgelb abhebt. Zinnflecken sind nicht vorhanden.

3a. Zehnprozentige Bronze, abgesägt von einem in Coquille gegossenen Geschütz. Fig. 52, Bronze in dünnwandige, und Fig. 53, dieselbe in dickwandige Coquille gegossen. Scheinbar homogen. Nach anhaltender Atzung mit verdünntem Ammoniak kommen Teile eines rechtwinkligen Netzwerkes zum Vorschein. Die Fäden desselben sind 50 μ breit, verwaschen, mit kolbig abgerundeten Enden sich in der kupferreichen Legierung verlierend, die eine zusammenhängende Masse bildet und sich nur wenig durch mehr rötlichgelbe Färbung abhebt. Ihre unscharfen Würfel messen 150—200 μ. Zinnflecken von 10—15 μ sind in reichlicher Menge vorhanden. Die Härte schwankt um 3,3.

3b. Ein Stück von 3a, schnell geschmolzen und an der Luft erkaltet (Fig. 50). Zeigt ein scharf ausgebildetes krystallinisches Gefüge, derselben Art wie 1, jedoch vollkommener entwickelt. Die zinnreiche Legierung ist beinahe weifs, die kupferreichen Krystalle entschieden rot, von der Farbe sechsprozentiger Bronze. Die Zinnflecke von 3a sind verschwunden.

4a. Elfprozentige Bronze, in Lehmform gegossen. Graulichgelb, mit schwachem Stich ins Rot. Anlassen und Abbeizen mit Schwefelsäure legt nur eine Menge von Zinnflecken blofs, die bis 1,5 mm.

messen. Anhaltende Ätzung mit verdünntem Ammoniak bringt ein gerunzeltes Ansehen zuwege. Bei günstiger Beleuchtung sind in Reihen geordnete dunklere Flecke der kupferreichen Legierung zu unterscheiden, oft inmitten eines dunklen Fleckes ein Zinnfleck. Das Gefüge ist in hohem Grade verwaschen; so weit Schätzung möglich ist, überwiegt die zinnreiche Legierung (hier graulichgelb) um mehr als das zweifache. Die Härte schwankt um 3,3.

4b. Ein Stück von 4a, schnell geschmolzen und mit kaltem Eisen abgeschreckt (Fig. 51). Weifse und rote Bronze sind scharf geschieden in feinen Dendriten und Fäden, die vielfach zu einem feinen gestrickten Gefüge zusammengedrängt sind. Die weifsen Fäden messen nur 1 μ. Die Farbe des roten Gemengteils weist auf eine Bronze mit 6%—7% Sn.

Eine flüchtige Vergleichung von 2, 3b, 4b mit 3a und 4a lehrt, dafs die letzteren ein abweichendes Gefüge haben und unter besonderen Umständen fest geworden sein müssen. Bei eingehender Betrachtung zeigt sich etwas Widersprechendes in der Vereinigung unvollkommener Krystallisation mit zahlreichen und grofsen Zinnflecken, die auf langsame Erstarrung schliefsen lassen. Ein weiteres Eingehen auf die Umstände, unter welchen solche abnormale Krystallisationsprodukte zustande kommen können, würde verfrüht sein; sie sollen weiter unten, in einem besonderen Abschnitt über Rekrystallisation von Kupfer-Zinnlegierungen (40) besprochen werden.

5. Zwölfprozentige Bronze, viereckiger Stab von 2 cm Durchmesser in eiserne Form gegossen. Zeigt unscharfe rötliche Kreuze von 200—300 μ und gefiederte Aggregate von 600—1500 μ in zusammenhängender weifslichgelber Grundmasse. Wenig Zinnflecken. Die Kreuze haben die Farbe 7 proz. Bronze. Eine zweite Probe, zu welcher 5 prozentiges Phosphorzinn verwendet war, zeigte nichts Abweichendes, es sei denn ein etwas feineres Gefüge und ein wenig mehr ins Gelbe ziehende Färbung des roten Gemengteils. Härte der ersten Probe: rote Bronze 3,3; gelbe Bronze 3,9; Härte der zweiten Probe (Phosphorbronze): rote Bronze 3,2; gelbe Bronze 3,8.

39. Geschmiedete und gewalzte Bronze. Alle bis hierher beschriebenen Bronzen erwiesen sich als hämmerbar. Bis zu einem Zinngehalt von 6% können sie kalt geschmiedet und gebogen werden. Ein Zinngehalt von 3% macht sich bei dem Schmieden durch vermehrte Steifigkeit bemerklich und durch weitere Steigerung derselben

während des Aushämmerns. Bei 5% Zinn ist Biegen nur nach vorhergegangenem gelinden Glühen möglich. Geschützbronze läfst sich kalt ein wenig aushämmern; eigentliches Schmieden erfordert dunkle Rotglut. Ist sie einmal zu dünnen Platten ausgeschmiedet, so verträgt sie Hämmern und Walzen bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch nur mit häufigem Ausglühen. Die Biegsamkeit von 10 proz. Bronze ist auch nach dem Auswalzen auf 1 mm Dicke recht gering; durch Glühen und Ablöschen wird sie vermehrt, jedoch nur in geringem Mafse.

Bis zu 3% Zinn bewirkt das Hämmern und Walzen gleichförmige Streckung, bei höherem Zinngehalt hat Streckung bei gewöhnlicher Temperatur Zerreifsung des Netzwerkes von gelber oder weifser Bronze zur Folge, die auch durch häufiges Ausglühen nicht verhütet werden kann. Kalt gewalztes Blech von 6 proz. Bronze ist ein Trümmerwerk von scharfkantigen Stückchen harter Bronze, die in eine gröfsere Menge von weichem, zinnhaltigem Kupfer eingeknetet sind. Wo keine Zertrümmerung stattfindet, wird die harte Bronze doch von Sprüngen durchzogen, dergestalt, dafs die eine Hälfte eines Netzfadens an dem einen, die andere Hälfte an dem benachbarten Krystall von roter Bronze haften bleibt und die Streckungen und Biegungen des betreffenden Krystalls mitmacht (Fig. 55b, unter wiederholtem Ausglühen gewalzte 8 proz. Bronze). Heifs schmieden und walzen vermindert die Zerreifsungen und macht, dafs die Bruchstücke weniger scharfkantig ausfallen, doch ist es nicht gelungen, in 6 proz. und 8 proz. Bronze solch eine gleichförmige Mengung und Schweifsung zu erreichen, wie sie bei dem Schmieden von rohem Cementstahl statthat. Sie tritt ebensowenig ein, wenn das geschmolzene Metall abgeschreckt wird. Eingiefsen in Wasser oder Auseinanderdrücken mit kaltem Eisen giebt Platten, die bei weniger als 1 mm Dicke noch deutliches Krystallgefüge und scharfe Scheidung in rote und gelbe oder weifse Bronze zeigen. Das Gefüge ist unregelmäfsig gestrickt, an die Stelle eines zusammenhängenden Netzwerkes sind getrennte Krystallfäden von 1—2 μ Dicke und fein verzweigte Dendriten getreten (Fig. 51). Die Feinheit des Gefüges macht, dafs abgeschreckte Bronze unter der Schlichtfeile und dem Drehstahl besondere Glätte annimmt; ebenso ist das Metall schmiedbarer geworden, weil durch die Auflösung des Netzwerkes zu dünnen Fäden und Dendriten Abplattung und

Verschiebung der Kryställchen ohne begleitende Zerreifsung der harten Gefügeteile möglich gemacht ist. — Ein unerwartetes und lehrreiches Verhalten zeigen die sogenannten Zinnflecken in Geschützbronze, wenn dieselbe kalt gewalzt wird. Wie Fig. 55 zeigt, können sie ohne Zerreifsung auf das 4—6 fache ihres Durchmessers gestreckt werden, was bei einem Gehalt von 30% Zinn, der ihnen nach Analysen gröfserer Aussaigerungen zugeschrieben wird, unmöglich wäre. Bronze mit 30% Zinn ist unter allen Umständen spröde, weifse Bronze wird erst bei erheblich höherem Gehalt an Zinn (etwa 50%) einigermafsen streckbar. Es mufs also in den kleinen Zinnflecken die Scheidung der beiden Metalle viel weiter gegangen sein, als in den gröfseren Aussaigerungen von weifser Bronze, welche zu den erwähnten Analysen gedient haben.

40. Verhalten der roten Bronze in Glühhitze. Versucht man, in Kirschrotglühhitze Veränderungen des Gefüges von Bronze hervorzubringen, so zeigt sich bald, dafs in derselben keine Rekrystallisation zu bemerken ist, dagegen treten zwei andere Erscheinungen auf, die ebensosehr der Beachtung wert sind. Die ersten Versuche wurden mit den 10- und 11 proz. Bronzen 3a und 4a gemacht, welche durch ihre annähernd homogene Beschaffenheit dafür angewiesen schienen. Nach kurzem Glühen zeigte sich, als einzige Veränderung, Ausbreitung der Zinnflecken; nach wiederholtem anhaltenden Glühen traten Oxydationserscheinungen auf, von denen weiter unten die Rede sein soll. Die Versuche wurden mit Stücken gut krystallisierter 7- und 8 proz. Bronze fortgesetzt. Das Ergebnis war einigermafsen überraschend, abweichend von dem Verhalten des Kupfers, des Messings und der Aluminiumbronze, dagegen im Einklang mit Beobachtungen an Krystallen vulkanischer Gesteine. Es stellte sich nämlich heraus, dafs bei Glühhitze die roten Krystalle von der zwischen ihnen ausgeschiedenen zinnreichen Legierung angefressen werden; sie werden kleiner, ihre Umrisse werden abgerundet und verwaschen, während die zinnreiche Legierung sich ausbreitet und nach fortgesetztem Glühen den vorherrschenden Bestandteil des mikroskopischen Bildes ausmacht. Für das unbewaffnete Auge macht die Umwandlung sich durch Änderung der Farbe bemerklich. Gegossene und gewalzte Stücke sind rötlich, durch Glühen in dem Reduktionsraum eines Blaubrenners geht die Farbe ins Gelbliche über. Nach 2 Minuten ist die Anderung schon sicht-

bar, nach 10 Minuten wird sie jedem Beobachter auffallen. In Figg. 46—49 ist die Umwandlung des Gefüges von 7 proz. Bronze in 60facher Vergrößerung dargestellt. Figg. 48 und 49 geben die Ätz- und Brennfiguren der gegossenen Bronze wieder. Ein Stück derselben wurde durch Hämmern in die Länge und Breite gestreckt; hierbei wurde alle Vorsicht angewendet, um Zerreißungen, so viel wie möglich, zu vermeiden. Nach dem Kaltschmieden und Abbeizen mit Schwefelsäure zeigte sich das in Fig. 46 dargestellte Netzwerk. Der Schliff wurde nun durchgehauen und die eine Hälfte zu Glühversuchen benutzt. Um das Abbeizen mit verdünnter Schwefelsäure zu umgehen, wurde jedesmal zu Ende des Glühens die Luftzufuhr abgestellt und nach kurzem Verweilen in der leuchtenden Flamme vollends durch Eintauchen in Wasser abgekühlt. Zuerst schien Zerreißung des Netzwerks einzutreten, nach zweimaligem Glühen stellte sich das Bild so dar, wie es in Fig. 47 wiedergegeben ist. Daß hier Schmelzung und Ortsveränderung der zinnreichen Legierung stattgefunden hat, wird vor allem durch die Umbildung derselben zu Sphäroïden dargethan und damit zugleich das Verständnis für die Bildungsweise solcher Bronzen angebahnt, wie sie oben unter 38, 3a und 4a beschrieben sind. Man hat sich dieselbe in zwei aufeinander folgenden Abschnitten vorzustellen. Zuerst ist die Krystallisation von kupferreicher Legierung ausschlaggebend. Die Krystalle sind mit zinnreichen Säumen umgeben (38, 2) und bisweilen mit zinnreichen Einschlüssen (Zinnflecken) gesprenkelt, beides eine Folge der Einverleibung von Kupfer seitens der schnell wachsenden Krystalle. Hat die Krystallisation ihr Ende erreicht, sei es durch Erschöpfung des Vorrats an krystallisationsfähigem Kupfer, sei es durch zeitweilige Abkühlung, so kann, bei abermaliger Steigerung der Temperatur, der Vorgang umgekehrt werden. Konnte unter günstigen Umständen das Auskrystallisieren von kupferreicher Legierung so weit gehen, daß in der Mutterlauge der Gehalt an Zinn von 10% auf 50% gebracht wurde, so wird in diesem zweiten Abschnitt der Erstarrung großer Massen von Bronze, wahrscheinlich unter Zufuhr von Wärme aus dem verlorenen Kopf, viel Kupfer in der leichtflüssigen Mutterlauge gelöst und wahrscheinlich aus derselben Zinn an die kupferreichen Krystalle abgegeben (vgl. 16, 2, Auflösung von Kupfer und Bronze in Blei). Beide Vorgänge können dahin zusammenwirken, daß der Kupfergehalt der

Mutterlauge nur wenig hinter dem der Krystallreste zurückbleibt. Die Härte ist gleichmäfsiger geworden, die Schmiedbarkeit ist vermindert, weil die unbiegsame zinnreiche Legierung mehr als die Hälfte der Metallmasse ausmacht, und durch Aufnahme von Zinn auch die Streckbarkeit der Krystallreste vermindert ist. Hierin liegt wahrscheinlich die Erklärung der sonderbaren Eigenschaft von Bronze, durch Glühen spröder und klingender zu werden. Ablöschen und langsames Erkalten haben damit, bei kleinen Metallmassen, nicht viel zu schaffen.

Bronze steht übrigens mit dem beschriebenen merkwürdigen Verhalten nicht allein. Ähnliche Erscheinungen zeigen sich bei anhaltendem Glühen von Siliciumkupfer und allem Anschein nach auch an Stahl. Als wesentliches Erfordernis für ihr Zustandekommen erscheint das Vorhandensein einer leicht schmelzbaren Zwischensubstanz, die zugleich wenig Neigung zum Krystallisieren haben mufs. In diesem letzteren Punkte steht Bronze zu Messing und Aluminiumkupfer in scharfem Gegensatze.

40. 2. Wird bei den Glühversuchen Oxydation nicht ausgeschlossen, so erhält man durch Ablöschen zunächst scharfe Brennfiguren, wie Fig. 49. Durch öftere Wiederholung des Glühens und Ablöschens werden sie unscharf, weil der unter 40, 1 beschriebene Vorgang mit ins Spiel kommt, zugleich bemerkt man aber, dafs ganz überwiegend der kupferreiche Gemengteil angegriffen wird. Dies kommt besonders stark zur Geltung, wenn durch Anwendung von verdünnter Schwefelsäure jedesmal die Oxydhaut vollständig entfernt wird. Nach 5—6 maligem Glühen bekommen auch schlecht krystallisierte Stücke ein pockennarbiges Ansehen (Fig. 54), einerlei ob sie gegossen oder nach vorsichtigem Schmieden dem Versuch unterzogen wurden. Hiernach bedarf die Angabe, dafs bei dem Gebrauch bronzener Geschütze Ausbrennen der zinnreichen Gemengteile statthabe, der Prüfung, und wird sich dieselbe voraussichtlich als unbegründet herausstellen. Dafs während des Schmelzens von Bronze mehr Zinn als Kupfer oxydiert wird, ist vollkommen festgestellt, damit ist aber nicht ausgemacht, dafs Bronze in festem Zustande dasselbe Verhalten zeigt. Im Gegenteil ist nach dem schnelleren Anlaufen der roten Bronze anzunehmen, dafs diese auch bei Glühhitze schneller oxydiert werden wird, als weifse Bronze. Das oben (36) beschriebene Ätzverfahren mit verdünnter Schwefel-

säure beruht eben hierauf, und man darf nicht glauben, dafs die Oxydation der roten Bronze durch die verdünnte Säure bewirkt werde. Heifse Schwefelsäure greift Zinn stärker an, als Kupfer, überdies gelingt es, durch Ablöschen dunkelrotglühender Bronze in Wasser ebenso starkes Relief zu erzielen, als durch Abbeizen mit Schwefelsäure, und es zeigt sich auch in diesen Fällen, dafs der kupferreiche Gemengteil am stärksten angegriffen ist. Diese Beobachtungen lassen es sehr begreiflich erscheinen, dafs man mit Zündlöchern in reinem Kupfer schlechte Erfahrungen gemacht hat. Wahrscheinlich würde Glockenbronze, mit 20% Zinn, besser geeignet sein, am besten wohl Kupfer, mit 8—10% Aluminium zusammengeschmolzen — so lange, bis die Zinnbronze als Geschützmetall durch die Aluminiumlegierung verdrängt ist. Übrigens liegt der Gedanke nahe, dafs an den Zerstörungen im Innern von Geschützrohren die von Daubrée*) ausführlich studierte Reibung und fortführende Wirkung der unter hohem Druck ausströmenden Gase in höherem Mafse beteiligt sein dürfte, als oberflächliche Temperaturerhöhung.

41. Gelbe Bronze mit 15—25% Zinn; Glockenmetall. Die Härte, Steifigkeit und Sprödigkeit der Legierung nimmt mit dem Zinngehalt langsam und stetig zu, die Farbe geht durch graulichgelb (20% Sn) ins Weifsliche (25% Sn). Der Bruch ist meistens feinkörnig und von grauer Farbe. Dies hat seinen Grund in der spröden Beschaffenheit des weifslichen zinnreichen Gemengteils, welcher mehr und mehr vorherrschend wird, und fast ausschliefslich die Bruchflächen bildet. Das Gefüge unterscheidet sich von dem der Geschützbronze durch das Vorherrschen dendritischer Gebilde. Es ist kaum möglich, auf den Schliffen Spuren von Netzwerk aufzufinden, fast immer treten Tannenzweigen ähnliche Krystallaggregate auf, durch Form und Feinheit an abgeschreckte 10prozentige Bronze erinnernd, aber lichtgelb gefärbt und durch reichliche grauliche oder weifsliche Zwischensubstanz getrennt.

Zwei Proben von 18 proz. Bronze, die eine mit Bankazinn, die andere mit 5 proz. Phosphorzinn hergestellt, und in eiserne Formen von 1,5 cm Seitenlänge gegossen, waren ziemlich grobkrystallinisch, im Gefüge sich der 12 proz. Bronze (38,5) anschliefsend. Die Kry-

*) Compt. Rend. 8. Dec. 1890; 19. Jan., 29. Juni 1891.

stalle der kupferreichen Legierung messen 60—70 μ (gegen 200 bis 300 μ in der Bronze 38,5), die dazwischen liegenden Bänder der zinnreichen Legierung 25—30 μ. Zinnflecke klein und spärlich. Die Farbe der Krystalle ist rötlichgelb, mit 8—9 proz. Bronze übereinstimmend, in der Phosphorbronze ein wenig mehr ins Gelb ziehend; ihre Härte ist 3,5 (in der Phosphorbronze 3,4). Die zinnreiche Zwischensubstanz hat die weifsliche Farbe von 25 proz. Bronze und die Härte 4,1, in der Phosphorbronze 4,0. Also auch hier wieder die Phosphorbronze nicht härter, sondern im Gegenteil weicher als gewöhnliche Bronze. Dabei ist zu bemerken, dafs in der fertigen Bronze nur Spuren von Phosphor nachzuweisen waren.

Mit 20% Zinn wird das Gefüge merklich feiner. Die Krystalle messen 15 μ, die Bänder von weifser Bronze 12 μ. Durch Abschrecken geht die Gröfse der Krystalle bis 4 μ herunter. Die Härte ist in den Krystallen auf 3,6, in der Zwischensubstanz auf 4,2 gestiegen. Mit Stücken von dieser Bronze wurden Versuche über die Schmiedbarkeit von Glockenmetall und sein Verhalten in Glühhitze gemacht. Gegossene Stücke von feinkrystallinischem Gefüge lassen sich durch Hämmern ein wenig abplatten, zerspringen aber sehr bald. Durch Hämmern mit einer stumpfen Kante kann man Eindrücke von 2—3 mm Tiefe hervorbringen, deren mikroskopische Untersuchung zeigt, dafs keine Streckung im gewöhnlichen Sinne stattgefunden hat, sondern Zerbröckeln der Zwischensubstanz und Eintreiben der Brocken in die weicheren Krystalle (vgl. 39). Ablöschen des rotglühenden Metalls in Wasser vermehrt die Streckbarkeit, indessen keineswegs in solchem Mafse, dafs man Aussicht hätte auf diesem Wege zu schmiedbarer harter Bronze zu gelangen. Bei beginnender Glühhitze liefsen gegossene Stücke sich mit Vorsicht auf die doppelte Länge und Breite ausschmieden. Dabei wurden die Krystalle auseinander getrieben und die Zwischensubstanz wurde mit den Krystallen ausgeplattet. Bei fortgesetzter Bearbeitung stellten sich Sprünge in der Zwischensubstanz und damit zugleich tiefe Kantenrisse ein. Am schmiedbarsten erwies sich abgeschreckte Bronze, sie konnte auf die dreifache Länge und Breite ausgeschmiedet werden. In den geschmiedeten Stücken waren in der ausgeplatteten Zwischensubstanz feine Sprünge entstanden, die gröfstenteils mit der weicheren Substanz der Krystalle gefüllt waren. Übrigens war das ursprüngliche Gefüge recht gut erhalten,

selbstverständlich vergröbert und an vielen Stellen verschoben und verbogen. Leider war es bisher nicht möglich, Material von chinesischen Gongs zur Vergleichung zu erhalten. — Abgeschrecktes Glockenmetall ist mit Feile und Drehstahl gut zu bearbeiten. Sein feines Gefüge läfst die bearbeiteten Flächen sehr glatt ausfallen und das Metall härter erscheinen, als es in Wirklichkeit ist. Als Lagermetall kann es vorzügliche Dienste leisten.

Anhaltendes Glühen bewirkt in Glockenmetall Umwandlungen derselben Art, wie in Geschützbronze (40, 1). Das Metall erhält ein feinkörniges sphärolithisches Gefüge, oder es wird beinahe homogen, graulichgelb bis weifslichgelb, mit weifslichen Adern und Tüpfeln gesprenkelt, dabei nimmt die Härte nicht zu, wohl aber die Sprödigkeit.

In betreff des chemischen Verhaltens kann auf 36 verwiesen werden. Anlassen erfordert höhere Temperatur, als für Geschützbronze erforderlich ist. Es giebt schöne, wenngleich nicht ganz scharfe Bilder, zumal in Violett und Blau. Durch Anlassen und Abbeizen mit Schwefelsäure kann gute Ätzung erzielt werden, jedoch fällt die geätzte Fläche leicht etwas matt aus, und mufs alsdann mit Fluorwasserstoffsäure gereinigt werden. Weniger schnell erreicht man seinen Zweck mit Fluorammonium und verdünnter Schwefelsäure. Salpetersäure wirkt auf Glockenmetall weniger schnell als auf Geschützbronze. Hat die Wirkung einmal begonnen, so ist sie nicht leicht in den richtigen Grenzen zu halten, aufserdem hat man oft viel Mühe von zurückgebliebenem Zinnoxyd. Am besten wirkt Ammoniak, unverdünnt anzuwenden. Auf 20 proz. Glockenbronze wirkt es noch recht schnell und liefert eine flache, aber scharfe Ätzung mit starken Farbenkontrasten.

42. Harte weifse Bronze, Spiegelmetall, 25—40% Zinn. Bei 25% Zinn ändert sich die Farbe, das Gefüge und das chemische Verhalten der Bronze. Die Farbe des polierten Metalls ist weifslichgrau, mit einem Stich ins Gelbliche; ein Farbenunterschied von Krystallen und Zwischensubstanz ist nicht wahrzunehmen. Der Bruch geht ins Muschlige, dennoch ist diese graue Bronze weniger leicht durch Hammerschläge zu zersprengen, als die feinkörnig brechende gelbe Bronze mit 20% Zinn. Die gröfsere Bruchfestigkeit steht gewifs in naher Beziehung zu dem abweichenden Gefüge: Statt der feinen Tannenzweige der gelben Bronze treten hier Bündel

parallel gelagerter feiner Stäbchen auf, die in allerlei Richtungen durcheinander geworfen sind. Soweit dies bei dem fehlenden Farbenunterschied und dem flachen Relief zu verfolgen ist, scheint nur wenig Zwischensubstanz vorhanden zu sein. Die Härte der Krystalle, die etwa 12 μ Dicke haben, ist auf 3,7 gestiegen, die Härte der Zwischensubstanz auf 4,4. In ebenso auffallender Weise, wie das Gefüge, hat sich das chemische Verhalten geändert. Durch Erhitzen und Abbeizen mit verdünnter Schwefelsäure sind kaum noch Ätzfiguren hervorzubringen, nach stundenlangem Liegen in verdünnter Ammoniakflüssigkeit zeigt diese nur unbedeutende Blaufärbung und auf dem Schliff ist kaum etwas von Ätzung zu sehen. Sogar konzentrierte Ammoniakflüssigkeit ist fast ohne Wirkung. Als einziges wirksames Ätzmittel bleibt starke Salpetersäure, die man, nach Beginn des Aufbrausens, mit reichlichem Wasser abspült. Die geätzte Fläche ist durch Abreiben mit Fluorammonium und Schwefelsäure von anhaftendem Zinnoxyd zu reinigen. Man hat wohl einigen Anlafs in dieser Bronze eine Verbindung von der Zusammensetzung $Cu_3{=}Sn{=}Cu_3$ (76,3 Cu) anzunehmen. Dieselbe in gut entwickelten Krystallen zu erhalten, ist bis jetzt noch nicht gelungen. Daneben weist die Ausscheidung einer Zwischensubstanz von gröfserer Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Ätzmittel auf eine zweite Verbindung mit höherem Zinngehalt. Als solche ist zunächst Cu_4Sn ins Auge zu fassen, analog der harten Silber-Zinnlegierung Ag_4Sn und der ebenfalls durch ganz besondere Eigenschaften ausgezeichneten Eisenverbindung Fe_4C. Die Formel Cu_4Sn verlangt 68,2% Kupfer, und damit gelangt man zu der weifsen, durch Härte, Politurfähigkeit und Sprödigkeit ausgezeichneten Legierung, die seit langer Zeit zu Metallspiegeln verarbeitet worden ist.

Bei der Herstellung hat man auf das richtige Gewichtsverhältnis zu achten und Abbrand zu vermeiden, da ein Überschufs von einem der beiden Metalle die Legierung aufserordentlich brüchig machen kann. Man schmelzt deshalb am besten kleine Stücke von Kupfer und Zinn in einem mit Kohle gefütterten Tiegel, unter Bedeckung mit Kohlenklein. Eine gelungene Schmelzung liefert ein graulichweifses Metall von halbglasigem, schimmerndem, kleinmuschligem Bruch und glatter, oder wenig gerunzelter Oberfläche, ohne Anzeichen von Krystallisation, von der auch unter dem Schleifen,

Polieren und Anlassen nichts zu entdecken ist. Je langsamer das Erstarren vor sich ging, desto zerbrechlicher fällt das Metall aus. Es ist dies eine Bemerkung, die bereits früher von Nasmyth gelegentlich der Verfertigung von Metallspiegeln gemacht ist (Life of J. Nasmyth, 405—407). Er sagt ganz richtig, dafs man diesem Übelstand durch Abschrecken bei dem Gufs abhelfen könne. Seine Betrachtungen über den Verlauf der Kontraktion während des Abschreckens sind weniger zutreffend; sie lassen annehmen, dafs der sonst so sorgfältige und scharfsinnige Beobachter das Gefüge des Metalls nicht untersucht hat. Langsam abgekühltes Spiegelmetall zeigt unter dem Polieren feine krummlinige Risse. Anlassen erfordert hohe Temperatur, die nicht weit von beginnender Rotglut entfernt ist. Dabei erweitern sich die perlitischen Risse und es kann vorkommen, dafs angelassene Stücke von langsam erstarrtem Spiegelmetall bei plötzlicher Abkühlung mit einem Knall zerspringen. Nach dem Anlassen sieht man die feinen Risse weifs gesäumt, dazwischen kleine weifse Sphäroïde und noch kleinere dunkle Tüpfel auf gleichförmig violettem Grunde. Die weifsen Säume und Tüpfel sind wohl auf Rechnung von beginnender Umschmelzung und Auflösung zu bringen, die unter 40, 1 besprochen ist. In abgeschrecktem Metall fehlen beide, auch von den dunklen Tüpfeln ist kaum etwas zu sehen. Solches Metall ist besser zu feilen und zu schleifen als das langsam erstarrte, es nimmt schönere Politur an und hat nicht die unangenehme Eigenschaft, sich bei Erwärmung zu werfen und rissig zu werden. Die Härte geht durch Abschrecken ein wenig zurück, von 4,6 auf 4,5. — Um mehr von dem Gefüge kennen zu lernen, mufste nach geeigneten Ätzmitteln gesucht werden. Gute Brennfiguren sind nicht zu erzielen; das Metall wird rissig und erhält einen fest haftenden Überzug von schwerlöslichem Zinnoxyd. Mit Salpetersäure kann man seinen Zweck erreichen, doch wird der Versuch meistens mifslingen. Salzsäure wirkt sehr träge, ebenso Kalilauge. Ammoniak ist, selbst mit Zusatz von Chlorammonium, fast ohne Wirkung. Eisenchlorid in Salzsäure giebt allgemeine Ätzung. Kupferchlorid bewirkt unscharfe Verkupferung der weifsen Adern und Tüpfel, die sich alsbald über den ganzen Schliff ausbreitet. Chromsäure, in 50 proc. Schwefelsäure, löst kräftig und giebt eine hell glänzende Fläche, die so gleichmäfsig angegriffen ist, dafs man das Metall für amorph erklären möchte. Am besten

bewährte sich starke Kalilauge, mit Zusatz von Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium. Die starken Ablagerungen von Manganbioxyd u. s. w. entfernt man mit Oxalsäure und Schwefelsäure. Hat man mit viel Mühe und Geduld brauchbare Ätzungen zustande gebracht, so lohnen dieselben nicht durch Schönheit und Mannigfaltigkeit des Gefüges. Getüpfelte und fein gestrichelte Flächen stofsen mit krummliniger Begrenzung aneinander, oft sind die Grenzlinien im Zickzack gebrochen, und auf diesen Grenzlinien verlaufen die oben erwähnten weifs gesäumten Sprünge. Diese Säume und die weifsen Tüpfel sind am stärksten angegriffen, haben also, wie schon vermutet werden konnte, den höchsten Gehalt an Zinn. Zinnreiche Zwischensubstanz ist spärlich vorhanden; wo sich etwas mehr davon angehäuft hat, erkennt man in den dunklen Tüpfeln und Strichen die Flächen und Kanten sehr kleiner würfliger Krystalle (10—15 μ; in abgeschrecktem Metall 5—7 μ). Die längeren Striche müssen für Reihen dieser Kryställchen gelten, auf die Kante gesehen. Innerhalb einer Grenzlinie hat man nur Tüpfel, oder ausschliefslich Striche; es sind einheitlich geordnete Gruppen, von je einem Krystallisationsmittelpunkt ausgegangen, und die Risse auf den Grenzlinien sind durch gleichzeitige Kontraktion um diese getrennten Krystallisationsmittelpunkte veranlafst. Etwas derartiges hat auch Nasmyth vorgeschwebt, wo er die günstige Wirkung des Abschreckens auf das schichtweise Erstarren vom metallenen Boden der Form aus zurückführen will. In der That zeigt abgeschreckte Spiegelbronze weder Risse noch weifse Adern noch strichförmige Kryställchen. Man sieht nur Tüpfel, deren Durchmesser auf 5—7 μ herabgedrückt ist.

Nicht immer gelingt es, durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit 32% Zinn eine Legierung von den beschriebenen Eigenschaften herzustellen. Ein kleiner Überschufs von Kupfer veranlafst die Entstehung einer Legierung von mikrolithischem Gefüge und von so grofser Sprödigkeit, dafs sie bisweilen während des Erkaltens zerspringt. Schnelles Umschmelzen der richtig zusammengesetzten Legierung vor der Gebläseflamme kann schon die Entstehung eines dichten Mikrolithenfilzes (vgl. Bronze mit 25% Zinn) mit reichlicher Zwischensubstanz veranlassen. Diese Empfindlichkeit für kleine Änderungen der Zusammensetzung spricht sehr dafür, dafs man mit einer Verbindung nach festem Verhältnis zu thun hat.

Geraume Zeit nach dem Abschluſs der Ätzversuche wurde, im Anschluſs an die Untersuchung der Silber-Zinnlegierungen (16, zu Ende), der Versuch gemacht, Spiegelbronze nach demselben Verfahren zur Krystallisation zu bringen, und dieser Versuch gelang über Erwarten. Für die Schmelzung mit Cyankalium reicht man mit einem Hugershoff-Brenner, ohne weitere Vorkehrungen aus, wenn ein kleiner Porzellantiegel und ein recht dünnes Drahtdreieck gewählt wird. Um einheitliche Krystallbildung zu erzwingen, wendet man den Kunstgriff von Nasmyth an, indem man auf eine kalte Schieferplatte gieſst, oder indem man den Tiegel auf eine Eisenplatte setzt, um die Krystallbildung vom Boden aus ihren Anfang nehmen zu lassen. Man löst das anhaftende Cyankalium in kochendem Wasser und erhält vollkommen reine, glänzende Metallklumpen, die, unter günstigen Verhältnissen nur gut ausgebildete Rhomboëder mit Endfläche (R.0R, Fig. 56) in groſser Menge zeigen. Hat Abbrand stattgehabt oder hatte man absichtlich etwa 3% Kupfer zugefügt, so erfolgen weniger und kleinere Rhomboëder, dazwischen unförmliche Kreuze und Gitter, die durch Risse in der sehr spröden Legierung von den rhomboëdrischen Stellen getrennt sind. Darf man diese Kreuze und Gitter als Krystalle der Bronze mit 25% Zinn deuten, so liegt Übereinstimmung der Silber-Zinnlegierungen mit den Kupfer-Zinnlegierungen vor: Ag_6Sn und Cu_6Sn regulär; Ag_4Sn und Cu_4Sn rhomboëdrisch, und man kann alsdann mit groſser Wahrscheinlichkeit bei Cu_4Sn einen Wendepunkt in der Reihe der Kupfer-Zinnlegierungen verzeichnen.

Als eine Verbindung nach festem Verhältnis wird die Legierung von 61,7% Kupfer mit 38,3% Zinn angeführt (Roberts Austen, Phil. Mag. 1879, 551; Laurie, Journ. Chem. Soc. 1888, 104; Riche, Cpt. Rd. 67, 1138). Es wird dies gefolgert aus sprungweiser Änderung des Leitungswiderstandes und der elektromotorischen Erregung in der Nähe von 38,3% Zinn (Cu_3Sn) und aus der Form der kantigen Bruchstücke. Die Beweiskraft dieser Schluſsfolgerungen ist nicht hoch anzuschlagen, nach dem was bei früherer Gelegenheit (16) über die Beziehungen der Zwischensubstanz von Legierungen zu ihrem Bruch und zu ihrem chemischen und elektrischen Verhalten gesagt ist.

Durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit 38,5% Zinn wurde eine Legierung erhalten, deren Farbe ein wenig ins Bläuliche ging,

während sie übrigens, in Härte (4,5), Politurfähigkeit und Sprödigkeit viel Ähnlichkeit mit Spiegelmetall hatte. Langsam erstarrt bröckelt diese Legierung unter dem Hammer und sogar unter einer mittelgroben Feile. Die bläulichen Bruchstücke sind scharfkantige Polyëder mit glatten, ziemlich ebenen Flächen. Sie können allenfalls für unvollkommene Krystalle gehalten werden. Freilich überzeugt man sich durch nähere Besichtigung der Flächen, die keinerlei Wachstums- oder Spaltungsstreifung, wohl aber die Riefung des flachmuschligen Bruches zeigen, und durch ein paar Winkelmessungen schnell genug von ihrer wahren Beschaffenheit und Entstehungsweise. Das Schleifen und Polieren der bröckligen Legierung erfordert viele Vorsicht und Geduld. Das Verhalten gegen Ätzmittel erinnert an Spiegelmetall, doch ist die Legierung nicht in demselben Mafse unangreifbar. Ammoniak, mit Chlorammonium gesättigt, bewirkt brauchbare Ätzung, rauchende Salzsäure greift ziemlich stark an, ohne gute Ätzfiguren zu geben, heifse Kalilauge zieht Zinn aus, bewirkt blasse Verkupferung und hinterläfst Ätzfiguren, welche durch Anlassen grofse Deutlichkeit und Schönheit erhalten. Man sieht nun ein Gefüge, das lebhaft an das Gefüge von feinstrahligem Spiegeleisen erinnert, lichte und dunkle Bänder (20 μ) bald in paralleler und geradliniger, bald in gewellter und geflammter Anordnung abwechselnd, an anderen Stellen, wo die Bänder spitzwinklig gegen die Schlifffläche gerichtet sind, sieht man getüpfelte Flächen, alles gröber als in den Bronzen mit 25% und 32% Zinn. Ohne Zweifel hat man ein Gemenge von zwei Legierungen vor sich. Es ist nur die Frage, ob bei dem Schmelzen unvollkommene Mischung stattgefunden hat, oder ob während des Erstarrens Saigerung eingetreten ist. Eine Probe der Legierung, unter Cyankalium geschmolzen, fiel wieder sehr spröde aus, zeigte ähnliche Ätzfiguren, wie die soeben beschriebene und auf der Oberfläche schiefwinklige, anscheinend hexagonale Krystallblättchen. Eine zweite Probe, bei möglichst niedriger Temperatur unter Cyankalium geschmolzen und schnell erstarrt, war viel weniger spröde, feinschuppig, nahezu homogen. Ihre Oberfläche zeigte rechtwinklige Krystallgebilde (Fig. 57), übereinstimmend mit denen der Silber-Zinnlegierung Ag_3Sn, Fig. 22, jedoch kleiner und weniger gut ausgebildet. Es hat hiernach den Anschein, als ob Cu_3Sn eine Verbindung von geringer Stabilität wäre, die nach Überschmelzung und bei langsamer Er-

starrung in zwei schiefwinklig krystallisierende Verbindungen zerfällt, nach dem Schema $Cu_6Sn_2 = Cu_4Sn + Cu_2Sn$.

43. Weiche weifse Bronzen, mit 40—90% Zinn. Keine der hierher gehörigen Legierungen ist für die Technik von Bedeutung; dementsprechend ist die Kenntnis derselben lückenhaft und die vorhandenen Angaben wenig zuverlässig.

Fast alle diese Legierungen zeichnen sich durch Krystallisationsfähigkeit und durch ein blättriges oder schuppiges Gefüge aus, das, im Verein mit der bläulichen Farbe, an Zink denken läfst.

Ob ebenso wie bei den kupferreichen Bronzen, Scheidung in Legierungen von verschiedenem Schmelzpunkt und Zinngehalt stattfindet, wird kaum anders als auf dem Wege fraktionierter Krystallisation und Analyse auszumachen sein, denn der Farbenunterschied der verschiedenen Gemengteile ist verschwunden, für Anlauffarben liegt der Schmelzpunkt zu tief, und meistens ist die ganze Metallmasse krystallinisch erstarrt. Allein die Legierungen mit mehr als 80% Zinn machen hiervon eine Ausnahme, indem sie eine fast amorphe Zwischensubstanz zeigen. Auf Schliffen scheint es öfter, als ob eine weichere, weniger glänzende und von Säuren stärker angegriffene Zwischensubstanz in reichlicher Menge zugegen wäre, nach allen Richtungen mit prismatischen Krystallen durchsetzt. Die Abbildung Fig. 58 pafst, mit geringen Abänderungen, auf die Mehrzahl von Schliffen dieser Art von Bronze. An krystallisierten Flächen gewinnt man bald die Überzeugung, dafs die scheinbaren Prismen Durchschnitte von schräg liegenden Krystalltafeln sind, und dafs die Zwischenmasse, jedenfalls zum gröfsten Teil, feinschuppig ist, aus Blättchen derselben Form zusammengesetzt, wie sie als Subindividuen an den gröfseren Tafeln vorkommen.

Die Unterschiede in Härte und Löslichkeit sind bei diesen blättrigen Legierungen nicht ausschlaggebend. Die Härteprüfung leidet an derselben Unsicherheit, wie bei mehreren blättrigen Mineralien und andererseits braucht nur an die tiefen Ätzungen auf grobkrystallinischem Zinn und Zink erinnert zu werden, um darzulegen, dafs die gröfseren, fester gefügten Krystalle weniger angegriffen werden, als das feinschuppige Metall mit welchem die Fugen zwischen ihnen angefüllt sind.

Mit dem Auftreten des blättrigen Gefüges stellt sich beträchtliche Ungleichheit der Härte ein. In der Legierung Cu_2Sn (51,8 Cu,

48,2 Sn): Härte der Krystalle 4,4, Härte der feinkrystallinischen Grundmasse 3,4; in der Legierung CuSn, mit 34,9 Cu, 65,1 Sn: Härte der Krystalle 3,4, Härte der Grundmasse 2,3; in der Legierung $CuSn_2$, mit 21,15 Cu, 78,85 Sn: Härte der Krystalle 3,3, Härte der Grundmasse 2,3; endlich in der Legierung aus 10 Kupfer und 90 Zinn: Härte der Krystalle 2,0, Härte der Zwischensubstanz 1,6. Die Bestimmung der Härte der Krystalle in der letztgenannten Legierung ist mit Unsicherheit behaftet, wegen ihrer Dünne und Zerbrechlichkeit; die Härte kann in Wirklichkeit um 0,5 höher sein. Die Härte der Zwischensubstanz bleibt sicher ein wenig unter der Härte von Bankazinn. Man würde jedoch fehlgreifen, wenn man sie für reines Zinn nehmen wollte; ein Ätzversuch lehrt, dafs sie ein wenig Kupfer enthält.

Salzsäure greift alle diese Legierungen stark an, ebenso Kalilauge; auf den drei letzten erhält man sogar mit starker Essigsäure gute Ätzung. Von den Ätzfiguren kann Fig. 58 eine Vorstellung geben; nur die Ätzfiguren der Legierung mit 90% Zinn sollen kurz beschrieben werden. Sie fallen bereits unter dem Schleifen als dunkle sternförmige Figuren, von 500—700 μ Durchmesser auf, nicht aus dem Schliff hervorragend, sondern durch Ausbröckeln in denselben hineingearbeitet. Nach dem recht mühsamen Feinschleifen und Polieren*) erscheinen sie gelblich, stark glänzend auf lichtgrauem Grunde (Fig. 59). Die Subindividuen sind recht klein, 20 bis 40 μ, dem Anschein nach würfelförmig, indessen weist die sechsstrahlige Gestaltung der Sterne und ihre Gliederung in sechsseitige Plättchen auf rhomboëdrische oder rhombische Krystallform. Man kann bis auf weiteres annehmen, dafs aus der Schmelze, deren Zusammensetzung sich der Formel $CuSn_6$ nähert, eine der Silber-Zinnlegierung $AgSn_3$ analoge Kupferverbindung $CuSn_3$ abgeschieden ist.

Es ist hier der Ort, auf die durchgehende Analogie in den Krystallformen der zinnreichen Legierungen des Silbers und Kupfers aufmerksam zu machen (vgl. 16, Schlufs und die Figg. 20—27). Alle weifsen Bronzen sind durch Umschmelzen unter Cyankalium leicht zum Krystallisieren zu bringen. Es zeigt sich alsdann aus-

*) Nach Mallet (Dingl. Journ. 85, 378) sollen die Legierungen mit 85, 88 und 90% Zinn als Spiegelmetall dienen. Es liegt hier gewifs ein Irrtum vor; die letzte der genannten Legierungen ist hierfür völlig unbrauchbar.

gesprochen rhomboëdrische Krystallform an Cu_2Sn und an Cu_2Sn_3, entsprechend Ag_2Sn und Ag_2Sn_3, und nicht näher bestimmte rechtwinklige Krystallisation an CuSn und an $CuSn_2$. Dabei machen sich im einzelnen mancherlei Unterschiede geltend, vor allem haben die Legierungen des Silbers ein weniger blättriges Gefüge und sind, dementsprechend, weniger zerbrechlich als die weifsen Bronzen.

Weiter hierauf einzugehen verbietet die geringe technische Bedeutung der weifsen Kupfer-Zinnlegierungen. Es mufs genügen, darauf aufmerksam gemacht zu haben, dafs hier mit vergleichenden Krystallisationsversuchen und mit Partialanalysen viel für eine gründlichere Kenntnis von dem Wesen der Legierungen zu erreichen ist.

44. Zink- und bleihaltige Bronze. Zink läfst sich mit Bronze in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Solange das Zink nicht vorherrscht, haben die Legierungen das Ansehen von Zinnbronze, sind aber weniger hart. Wird zweimal soviel Zink als Zinn genommen, so behält die Legierung nur bei hohem Kupfergehalt das Ansehen von Bronze. Eine Legierung, aus 80 Kupfer, 6 Zinn, 14 Zink hatte die Farbe von Messing, die Krystalle waren auffallend klein, rundlich, aus kleinen gelben Körnern aufgebaut, die amorphe Zwischensubstanz war beinahe weifs. Die Härte der Krystalle war 3,1, die Härte der Zwischensubstanz 3,2, während die Härte der Krystalle in einer Zinnbronze von demselben Gehalt an Kupfer 3,6, die Härte der Zwischensubstanz 4,2 beträgt. Ein Zusatz von Zink zu Statuenbronze erscheint hiernach gerechtfertigt; die geringere Härte der Zwischensubstanz und das feinere Korn erleichtern die Überarbeitung nach dem Gusse. Dagegen scheint Zusatz von Zink zu Münzbronze, zu Geschützbronze, und noch mehr zu Maschinenbronze von zweifelhaftem Wert, weil es hier gerade auf das harte Gerippe des Metalls ankommt.

Bleihaltige Bronze. Ein kleiner Zusatz von Blei soll die Streckbarkeit von Bronze erhöhen, ein gröfserer Zusatz soll graue Flecke hervorrufen. 2% Blei liefsen sich in 10 proz. Bronze gleichmäfsig verteilen. Die Zwischensubstanz war reichlicher geworden, ihre Farbe fast weifs, ihre Härte war von 3,4 auf 3,2 herabgegangen. Die Gröfse der Krystalle war auf ein Drittel der ursprünglichen vermindert, ihre Umrisse waren abgerundet. Hin und wieder zeigten sich Spuren von Fleckenbildung. 4% Blei verursachten in 10 proz.

Bronze zahlreiche Flecke, deren geringe Härte (1,5) für das Schleifen und Polieren recht störend war. Bei Hellrotglühhitze liefs 10 proz. Bronze sich ohne Schwierigkeit mit dem doppelten Gewicht an Blei zusammenschmelzen. Nach langsamem Erkalten schien an der Unterfläche des Metallklumpens reines Blei angehäuft zu sein, während in der oberen Hälfte ein harter Kern steckte. Bei weiterer Bearbeitung erwies sich dieser als nahezu kugelrund, aus dichter gelber Bronze bestehend, die der Bronze mit 2% Blei glich. Darauf folgte ein Bleimantel von 0,3 mm Dicke, weiterhin war das Blei mit Körnern von Bronze gesprenkelt, die auch in der unteren Hälfte des Metallklumpens in ansehnlicher Zahl angetroffen wurden, teils einzeln, tropfenähnlich, teils eckig und zu unvollkommenen Kleeblättern und Kreuzen verwachsen.

Das Verhalten der Bronze zu flüssigem Blei hat Ähnlichkeit mit dem Verhalten schwerlöslicher Salze zu Wasser. Die gelöste Bronze scheidet sich während des Erkaltens schnell ab, zum gröfseren Teil in flüssigem Zustande, ein kleinerer Anteil ist in Gestalt unvollkommener Krystallgruppen abgeschieden, wahrscheinlich unterhalb des Schmelzpunktes der Bronze; nur wenig ist im Blei gelöst geblieben. Ebenso hat die Bronze ein wenig Blei aufgenommen. Bemerkenswert ist noch, dafs Blei nicht imstande ist, dem Kupfer erhebliche Mengen von Zinn zu entziehen.

45. Kupfer-Zinklegierungen, Messing. Die Legierungen von Kupfer mit Zink haben von 1—4% Zink rote, von 6—15% Zink rotgelbe, von 20—60% Zink gelbe Farbe. Legierungen mit mehr als 70% Zink sind grau, für das unbewaffnete Auge kaum von Zink zu unterscheiden.

Die Herstellung von Kupfer-Zinklegierungen wird durch die Flüchtigkeit des Zinks erschwert. Am meisten zu empfehlen ist gleichzeitige Erhitzung der beiden Metalle in kleinen Stücken, die durcheinander in den Tiegel geschüttet und mit Kohlenstückchen bedeckt werden. Für kleine Proben kann man das Kupfer unter Kohlenstückchen schmelzen, das Zink zufügen, den Tiegel sofort bedecken, nach ein paar Minuten umrühren und sofort gieſsen. Nötigenfalls schmelzt man unter Bedeckung mit Kohle um. In jedem Fall hat man auf einen Verlust an Zink zu rechnen, der selten weniger als 4% betragen wird. Er steigt mit dem

Zinkgehalt, und fällt bei Legierungen mit 60—70% Zink, die schwer gleichförmig zu erhalten sind, besonders hoch aus.

Metallstücke, die nicht mit reiner Oberfläche aus dem Tiegel oder der Form kommen, können durch Erhitzen bis zum Anlaufen und darauffolgendes Ablöschen in Schwefelsäure 1 : 100 gereinigt werden. Die meisten Kupfer-Zinklegierungen krystallisieren leicht, wenn sie in angewärmte Holzkohle gegossen und mit glühender Kohle bedeckt werden. Umschmelzen unter Cyankalium ist unzweckmäfsig; das Zink wird stark angegriffen und oft bleibt die Krystallisation ganz aus.

Krystallisiertes Rotmessing (4—16% Zink) zeigt dieselben Formen wie Kupfer. Gelbmessing hat die gestrickten Krystallaggregate von Glockenbronze. Auf Weifsmessing kommen hauptsächlich feine krystallinische Verzweigungen vor. Legierungen, welche annähernd aus gleichen Atomen Kupfer und Zink zusammengesetzt sind (49 Cu, 51 Zn), zeigen bisweilen nur schwache Andeutungen von Krystallisation.

Das Feilen, Schleifen und Polieren von Rot- und Gelbmessing bietet keine Schwierigkeit. Einzelne schwierige Abänderungen von Weifsmessing sollen weiter unten besprochen werden. Für das Polieren leisten feine Wetzsteine gute Dienste, die mit ein wenig Petroleum oder Terpentinöl befeuchtet und darnach mit einigen Tropfen Wasser abgerieben sind. Die letzte Politur wird trocken ausgeführt. Für die Anlauffarben gilt alles, was von den Anlauffarben der Bronze gesagt ist, nur ist beizufügen, dafs der Übergang von Dunkelgelb zu Rot und Blau sehr schnell vor sich geht und dafs die Farben unter dem Erkalten blasser werden. Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure, von so kurzer Dauer, dafs noch keine Ätzung sichtbar wird, hat eine auffallende Beschleunigung des Anlaufens zur Folge, woraus zu schliefsen, dafs, ebenso wie bei Bronze, die kupferreichen Gefügeteile zuerst anlaufen.

Um über diese Frage Aufschlufs zu bekommen und zugleich das Verhalten der Kupfer-Zinklegierungen gegen Ätzmittel verschiedener Art kennen zu lernen, wurden zwei Versuchsreihen, mit Schliffen von 4 proz. und 16 proz. Messing ausgeführt, und zwischendurch Stücke mit 30% und 70% Zink zur Vergleichung herangezogen. Auf den Schliffen mit 4% und 16% Zink wurde unter dem Mikroskop mit der Nadel ein kleines Viereck eingeritzt und

nach jedesmaligem Anlassen und Ätzen der Inhalt dieser Vierecke gezeichnet. Hin und wieder traten in den Zeichnungen Abweichungen untergeordneter Art auf, welche dem unumgänglichen Abschleifen und Polieren zwischen den wiederholten Ätzungen zugeschrieben wurden.

Bei den Kupfer-Zinklegierungen besteht ein scharf ausgeprägter Gegensatz zwischen dem Verhalten alkalischer und saurer Ätzmittel; daneben kommt in Frage, ob Kupfersalze bei der Ätzung mitwirken.

Um möglichst sicher zu gehen, wurde zunächst die Wirkung starker Lösungen von Ätzkali untersucht, von denen vorauszusehen war, dafs sie allein, oder doch ganz überwiegend, Zink auflösen, und somit die zinkreichsten Stellen am stärksten angreifen würden. In Wirklichkeit wird von heifser Kalilauge auch das Kupfer ein wenig angegriffen, der Schliff erhält einen dünnen irisierenden Überzug, welcher indessen schon durch verdünnte Essigsäure entfernt werden kann. Bei weniger eingreifender Anwendung des Ätzmittels färbt Gelbmessing sich rötlich, ohne an Glanz zu verlieren, Weifsmessing wird rauh und kupferfarbig. Auf Rot- und Gelbmessing findet man nach Ätzung mit Kali ein feines Netzwerk (Fig. 62), oft nur punktiert, recht ähnlich dem Netzwerk, welches Ammoniak auf oxydulhaltigem Kupfer hervorbringt.

Es liegt nahe, auch hier an Ausscheidung von Oxyd zu denken. Zinkoxyd wird von starker Kalilauge leicht gelöst, und Zinkoxyd kann hier an die Stelle von Kupferoxydul gekommen sein. Indessen sieht man bei Fortsetzung und Abänderung der Versuche bald ein, dafs diese naheliegende Annahme nicht zur Erklärung aller hierher gehörigen Erscheinungen ausreicht. Denn merkwürdigerweise bringt Anlassen der eben polierten Schliffe dasselbe Netzwerk hervor (Fig. 63), vollständiger und tiefer, als Ätzung mit Kalilauge. Hierbei kann bereits vorhandenes Zinkoxyd nur in untergeordnetem Mafse mitwirken, und an tiefer eindringende Oxydation von Zink während der mäfsigen und kurz andauernden Erhitzung ist vollends nicht zu denken, da die Erscheinung auftritt, bevor Anlauffarben zum Vorschein kommen. Rekrystallisation ist von der Erklärung ausgeschlossen, weil ausschliefslich Vertiefungen gebildet werden und weder Glanz noch Farbe sich ändern. Eher kann die Entstehung dieses Netzwerks der beginnenden Schmelzung von dünnen Schichten

einer sehr leichtflüssigen zinkreichen Legierung zugeschrieben werden, die als letztes Saigerungsprodukt zwischen den Krystallen ausgeschieden wurde. Es sei dabei an die weifsen Punkte und Striche in dem Netzwerk auf Schliffen von Silber-Kupferlegierungen erinnert (20), und an die auffallende Zerbrechlichkeit, die dem Messing bei der Temperatur eigen ist, in welcher es Anlauffarben zeigt.

Im Gegensatz zu Kali läfst verdünnte Schwefelsäure das Netzwerk anscheinend unversehrt, während die kupferreichen Krystalle angegriffen werden (Fig. 64). Dieselben färben sich rot, doch geht neben viel Zink auch Kupfer in Lösung. Anlassen färbt die verkupferten Stellen rasch dunkler und läfst dazwischen das soeben besprochene feine punktierte Netzwerk hervortreten (Fig. 65). Für Legierungen mit mehr als 60% Zink, die ein abweichendes Verhalten zeigen, insofern auch die Zwischensubstanz merklich angegriffen wird, ist Essigsäure der Schwefelsäure vorzuziehen.

Die Wirkung von Salpetersäure ist gewaltsamer und mehr in die Breite gehend, als die von Schwefelsäure, übrigens ist sie derselben Art. Starke Salpetersäure giebt besonders reine, glänzende Flächen, sie ist für eine vorläufige Untersuchung des Gefüges von Messing sehr bequem. Man wartet lebhaftes Aufbrausen ab, spült rasch in reichlichem Wasser und trocknet ohne Verzug mit Filtrierpapier oder weichem Leinen.

Ammoniak greift alle Kupfer-Zinklegierungen an; am stärksten die Legierungen von mittlerem Kupfergehalt. Hieraus ergiebt sich für Rotmessing die eigentümliche Wirkung, dafs nach Anwendung von Ammoniak das zinkreiche Netzwerk hochgeätzt erscheint, beiderseits durch tiefgeätzte Säume gegen die weniger angegriffenen Krystalle der kupferreichen Legierung abgegrenzt (Figg. 66, 68). Wahrscheinlich spielt hierbei die ätzende Wirkung von Kupferoxyd-Ammoniak mit. Hat man einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit auf einen Schliff von Messing gesetzt, so tritt am Rande die stärkste Ätzung ein, und alsbald auch dunkle Färbung durch einen fest haftenden Niederschlag von Kupfer und unlöslichen Kupferverbindungen. Man mufs alsdann nochmals Ammoniak auftragen und nach kurzer Einwirkung abspülen. Von diesem Übelstand abgesehen, ist Ammoniak ein vortreffliches, fast immer zum Ziel führendes Ätzmittel für Kupfer-Zinklegierungen.

Eigenartig und lehrreich ist die Wirkung einer Lösung von

Kupfertartrat in Kalilauge. Man erhält damit auf Rot- und Gelbmessing ähnliche, aber schärfere Ätzung, wie mit Ammoniak (Figg. 67, 69). Die kupferreichen Krystalle werden fast gar nicht angegriffen, auf den Netzlinien zeigt sich einige Ätzung. Die stärkste Wirkung tritt auch hier zu beiden Seiten der Netzlinien auf, es sind also wiederum Legierungen von mittlerem Kupfergehalt auf welche das alkalische Ätzmittel zunächst wirkt, und zwar sind es, wie durch Gegenversuche ausgemacht wurde, Legierungen mit 50% bis 70% Zink.

Kupfervitriol soll auf Messing mit weniger als 50% Zink ohne Wirkung sein. Homogenes Metall von der Zusammensetzung CuZn (51% Zink) wird in der That von Kupfervitriollösung kaum angegriffen; auch in der Wärme bleibt die Wirkung geringfügig. Dagegen ist die Wirkung neutraler Kupfervitriollösung auf krystallinisches Messing recht stark, bei 80° ist sie sogar auf Rotmessing mit 96% Kupfer nach kaum 5 Minuten deutlich wahrzunehmen. Die Krystalle der kupferreichen Legierung färben sich dunkel, allmählich beinahe schwarz, während die Zwischensubstanz mit hellerer Färbung hervortritt, scheinbar nicht angegriffen. Ob man in der That mit Bildung von Kupferoxydul und fein verteiltem Kupfer durch chemische Einwirkung des Cuprisulfats auf die Substanz der kupferreichen Krystalle zu thun hat oder mit galvanischem Niederschlag auf Kosten der Zwischensubstanz, mufs späterer Untersuchung vorbehalten bleiben. Legierungen, welche mehr als 60% Zink enthalten, werden schnell und in ganzer Ausdehnung verkupfert. Ein kleiner Zusatz von Säuren beschleunigt die Wirkung von Kupfersalzen aufserordentlich. Essigsäure ist hierfür zu empfehlen, und, wo schnelle Wirkung gewünscht wird, verdünnte Schwefelsäure. Der Kupferniederschlag ist alsdann rot und fest anhaftend; das Bild, welches man erhält, hat viel Ähnlichkeit mit dem, welches durch Ätzung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht. Man könnte sich die Wirkung der letzteren so vorstellen, dafs zunächst Kupfer und Zink gelöst werden, dafs jedoch der Vorgang bald durch Mitbeteiligung des gebildeten Kupfersulfats abgeändert und beschleunigt wird.

46. Gefüge von Rot- und Gelbmessing. Rotmessing hat bis zu 8% Zink das Gefüge von oxydulhaltigem Kupfer. Auf krystallisierten Flächen sind gut ausgebildete Würfel vorherrschend,

auf geätzten Schliffen ein unregelmäfsiges Netzwerk, dessen Fäden mit steigendem Zinkgehalt dicker werden und Dreiteilung in einen weifsen Mittelfaden und gelbliche, von Ammoniak und alkalischer Kupferlösung stärker angegriffene Säume erkennen lassen. Härte und Streckbarkeit des Kupfers sind durch den Zusatz von Zink kaum verändert.

Zwischen 10% und 20% Zink findet man ähnliche Verästelung der kupferreichen Krystalle, wie in Geschützbronze, gedrungene, gelappte Gebilde, kurzarmige Kreuze und Kleeblätter. Die Zwischensubstanz nimmt allmählich mehr Raum ein, sie wird gelber und ihr Mittelfaden bekommt ein verwaschenes Ansehen. Während die Härte unverändert bleibt (3,1), nimmt die Streckbarkeit merklich ab, und in noch höherem Mafse die Biegsamkeit. Das Metall ist, auch in gegossenem oder ausgeglühtem Zustande, steifer als Kupfer und bricht kurz ab, mit körniger, graulicher Bruchfläche. Zwanzigprozentiges gegossenes Messing bricht bei Einkerbung auf die halbe Dicke.

Am meisten gebraucht sind die Legierungen mit 20% bis 40% Zink. Ihr Gefüge schliefst sich dem Gefüge der Glockenbronze an, jedoch sind die Krystallgruppen gröfser, ihr Bau reicher und verwickelter (Fig. 70). Geätzte Durchschnitte der Krystalle lassen ein feinkörniges Gefüge erkennen. Die Zwischensubstanz nähert sich in Volumen und Beschaffenheit den Krystallen. Sie hat die lichten Mittelfäden verloren, ist lebhaft gelb gefärbt und erhält durch eine Unzahl kleiner Krystalle ein körniges Ansehen. In diesem Punkte unterscheidet sich das Gefüge des Messings wesentlich von dem der Bronze. Auf Schliffen von Bronze erscheint die Zwischensubstanz hochgeätzt und läfst kaum Spuren von Krystallbildung wahrnehmen.

Noch auffallendere Unterschiede von Messing und Bronze liefert die Härteprüfung. Die Härte des Messings nimmt zwischen 10 und 40% Zink nicht merklich zu, sondern bleibt mit unbedeutenden Schwankungen, die mit Verunreinigung durch Eisen und Zinn in Zusammenhang scheinen, bei 3,1 stehen. Aufserdem ist, in scharfem Gegensatz zu Bronze, kein Unterschied der Härte von Krystallen und Zwischensubstanz wahrzunehmen.

Streckbarkeit und Biegsamkeit des Gelbmessings sind in auffallender Weise vom Gefüge abhängig. Grobkrystallinisches Messing

ist steif und brüchig, auch dann, wenn es aus reinem Kupfer und Zink dargestellt und möglichst vor „Verbrennen", d. h. vor Verunreinigung mit Zinkoxyd geschützt wurde. Wird solches Messing umgeschmolzen und schnell zum Erstarren gebracht, so hat es mit dem Gefüge sein Verhalten bei dem Strecken und Biegen geändert. Es ist alsdann äufserst feinkrystallinisch, fein gestrickt, fast könnte man sagen, gefilzt, glatt unter der Feile und läfst sich bei gewöhnlicher Temperatur ohne Schwierigkeit hämmern und walzen. Freilich wird es dabei, in noch höherem Grade wie rote Bronze, steif und federnd, bedarf deshalb für andauernde Bearbeitung öfteren Anlassens. Am leichtesten ist es bei etwa 150° zu bearbeiten, bei höherer Temperatur, ehe das sichtbare Glühen beginnt, wird es in hohem Grade brüchig. Die wahrscheinliche Ursache dieser Erscheinung ist bereits unter 45 angegeben.

Schmiedbares Messing. Bei Rotglühhitze streckbar ist alles Messing mit 40% bis 50% Zink. Wahrscheinlich kommt diese Eigenschaft der Legierung CuZn (51% Zn) zu, welche mehr und mehr vorherrschend wird. Die Krystallreihen werden dünner und spärlicher, der Farbenunterschied von Krystallen und Grundmasse gleicht sich aus, und in letzterer macht sich mehr und mehr ein krystallinisch-körniges Gefüge geltend. Durch Schmieden und durch Heifswalzen läfst sich ein homogenes, feinkörniges Metall herstellen, welches, trotz des hohen Zinkgehaltes und entsprechend niedrigen Preises, Hämmern und Biegen gut verträgt und sich für Bearbeitung mit schneidenden Werkzeugen vortrefflich eignet. Die Härte bleibt unter 3,2.

In Messing mit 50% Zink ist von dem weiter oben beschriebenen gestrickten Gefüge nichts übrig geblieben. Geätzte Flächen zeigen den Seidenglanz, welcher krystallinischem Kupfer eigen ist, und unter 100facher Vergröfserung sieht man auch denselben Aufbau, aus sehr kleinen, reihenweise geordneten Würfeln.

Deltametall. Als eine Abart des schmiedbaren Messings (mit 40%—45% Zink) sind die eisenhaltigen Legierungen zu erwähnen, welche zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Benennungen, als Aichmetall, Sterrometall, in jüngster Zeit als Deltametall in den Handel gebracht sind, mit einem Eisengehalt von 1—4%. Zu den oben aufgezählten Eigenschaften von schmiedbarem Messing kommt hier gröfsere Härte und ungewöhnliche Zug-

festigkeit, bis zum Zweifachen der Festigkeit von Messing, die mit sehr fein gestricktem Gefüge zusammengeht. Durch Abschrecken wird das Gefüge filzig, die Härte, bei 3% Eisen, gleich der Härte von Geschützbronze (3,2—3,3), das Metall fühlt sich nach Bearbeitung mit der Schlichtfeile sehr glatt an und läfst sich, durch Schleifen und auch durch Drücken, vorzüglich polieren. Es hat alle Eigenschaften eines guten Metalles für Kolbenringe, Excentriks und Gleitstücke. Durch Walzen und Ziehen wird die krystallinische Beschaffenheit nicht ausgetilgt; ein Teil der Krystallfäden wird parallel gerichtet und trägt zur Entwickelung von faserigem Gefüge bei.

47. Weifsmessing, mit 60—90% Zink. Zwischen 50% und 60% Zink steigt die Härte der Kupfer-Zinklegierungen, welche bis 50% Zink fast unverändert blieb, schnell an, und erreicht nahe bei 60% Zink die von Glockenbronze (4,1). Diese Legierungen könnten auch gesondert als hartes Gelbmessing aufgeführt werden, denn die harte Legierung mit 60% Zink, welche nahezu der Formel Cu_2Zn_3 (60,8 Zn) entspricht, ist hellgelb. Sie ist etwas bröcklig, hat grobkörnigen, graulichen Bruch, geschliffene Flächen zeigen nach Ätzung mit Ammoniak ein krummliniges, unregelmäfsiges graues Netzwerk auf gleichförmig gelbem Grunde. Das Gefüge erinnert an das der weifsen Bronze Cu_3Sn. — Mit steigendem Zinkgehalt nehmen Härte und Sprödigkeit noch weiter zu, bis in der Nähe von 70% Zink ein Wendepunkt erreicht ist. Die gröfste Härte (4,5), der von Spiegelbronze gleich, scheint der Legierung $CuZn_2$ (67,2 Zink) eigen zu sein. Diese Legierung ist nicht, wie verschiedener Orten (u. a. in Gmelin-Kraut, Anorg. Chem. 3, 711), mit Bezugnahme auf Mallet, angegeben wird, dunkelgelb und grobkrystallinisch, sondern grau, äufserst feinkrystallinisch, mit muschlig-strahligem, halbglasigem Bruch. Bei 64% Zink ist die graue Farbe schon vorherrschend. Wahrscheinlich ist der Abbrand von Zink übersehen, der bei Weifsmessing 6% beträgt und bis 8% anwachsen kann. In verdünnter Schwefelsäure wird diese Legierung gleichmäfsig verkupfert; hier und da zeigen sich sehr kleine Würfel (10—15 μ), während andere Stellen glatt bleiben. Daneben zeigt sich Zerklüftung in unregelmäfsige Polygone von etwa 100 μ Durchmesser, welche die bröcklige Beschaffenheit des Metalls erklärlich macht. Ob dem feinkrystallinischen oder dem amorphen Anteil die Zusammensetzung $CuZn_2$

zukommt, wird schwer auszumachen sein, da die Flüchtigkeit des Zinks das Umschmelzen verbietet und gleichförmige Mischung erschwert. In vielen Stücken erinnert diese Legierung an die weifse Bronze Cu_4Sn, und bezeichnet, wie diese, einen Wendepunkt in einer Reihe von Legierungen. Bis zu CuZn (51 % Zink) sind die Kupfer-Zinklegierungen weich, leicht zum Krystallisieren zu bringen, von da ab steigt die Härte bis zu der Legierung $CuZn_2$ (67,2 % Zink) in deren Nähe die Farbe von Gelb in Grau übergeht und die Krystallisationsfähigkeit fast ganz verschwindet, um mit höherem Zinkgehalt unter gleichzeitiger Verminderung der Härte wieder zum Vorschein zu kommen.

Mit 70 % Zink ist der Wendepunkt überschritten. Diese Legierung ist eisengrau, sehr politurfähig, mit Hammer und Feile gut zu bearbeiten. Von Essigsäure und von Ammoniak wird sie stark angegriffen. Es wird ein langmaschiges Netzwerk bloſsgelegt (Fig. 71), dessen langgestreckte Sechsecke und schiefwinklige Verwachsungen auf ungleichachsiges Krystallsystem deuten. Die Härte ist durch die verhältnismäſsig geringe Steigerung des Zinkgehaltes in auffallendem Maſse vermindert, sie ist von 4,5 auf 3,1 zurückgegangen.

Inzwischen erweckt die Legierung mit 75 % Zink wieder die Vorstellung von regulärer Krystallisation (Fig. 72) und vollends thun dies die Legierungen mit 80 und 90 % Zink. Das Weifsmessing mit 80 % Zink giebt mit seinem feinen Netzwerk und seinen plumpen Kreuzen (Fig. 73) getreu das Gefüge von Rotmessing wieder, und in dem gestrickten Krystallgewebe der Legierung mit 90 % Zink (Fig. 74) wiederholt sich das Gefüge des Gelbmessings mit 30 % Zink.

Auf Schliffen der Legierung mit 80 % Zink hält es so schwer, gute Ätzfiguren zu erzielen, daſs man auf die Vermutung geführt wird, eine Verbindung nach festem Verhältnis vor sich zu haben. In der That steht diese Legierung der Verbindung $CuZn_4$ (80,35 Zink) sehr nahe. Die beiden anderen Legierungen, mit 75 % und mit 90 % Zink, zeigen deutliche Scheidung in Krystalle und Grundmasse.

Nachdem die Änderungen des Gefüges und die Schwankungen der Härte dargelegt sind, welche darauf hinweisen, daſs in der Reihe der Kupfer-Zinklegierungen mehr als eine Verbindung nach festen Verhältnissen zu suchen ist (CuZn, $CuZn_2$, $CuZn_4$), darf eine Er-

scheinung nicht unerwähnt bleiben, welche mit dieser Vorstellung in Widerspruch zu stehen scheint.

Setzt man Weifsmessing mit 80% Zink ($CuZn_4$) der Einwirkung von Ammoniak oder von alkalischer Kupferlösung aus, bis es reine Kupferfarbe angenommen hat, und schleift hiernach behutsam ab, bis die Ätzfiguren stellenweise weifs geworden sind, so sieht man zwischen dem Rot und Weifs gelbes Metall, und zwar hauptsächlich da, wo das Ätzmittel Vertiefungen geschaffen, d. h. Zink gelöst hat. Ohne Abschleifen wird man diese Erscheinung nicht zu Gesicht bekommen, weil die oberste Schicht stets reines Kupfer ist. Es liegt wohl am nächsten, an Umwandlung von Weifsmessing zu Gelbmessing, durch Ausziehen von Zink, zu denken. Von dieser Auslegung kommt man dann auf kürzestem Wege zu der Vorstellung, dafs Weifsmessing durch Zusammenkrystallisieren von Gelbmessing und Zink entstehe, und sieht sich vor schwierige Fragen gestellt, deren Erörterung unterbleiben darf, weil die Annahme der Umwandlung von Weifsmessing zu Gelbmessing sich als unzureichend herausstellt, lange bevor man zu den ferner liegenden Folgerungen gelangt ist, schon bei Erörterung der Einzelheiten des beschriebenen Ätzversuches. Nach jener Annahme müfste das Weifsmessing in stetiger Folge die Farbe wechseln, von Weifs zu Gelb und Rot; in Wirklichkeit sieht man an der Oberfläche sogleich Rot auftreten, nirgends kommt auch nur ein Schimmer von Gelb zum Vorschein. Das gelbe Metall kommt erst durch Abschleifen der Kupferhaut zu Tage und bei genauer Untersuchung zeigt sich, dafs es nur an einzelnen Stellen mit dem Weifsmessing zusammenhängt. An anderen Stellen hat der Überzug von Gelbmessing und Kupfer Neigung zum Abblättern; mit ein wenig Nachhilfe wird hier Weifsmessing bloſsgelegt, das durch Ätzung grau und uneben geworden, aber nicht mit pulverigem Kupfer bedeckt, noch weniger oberflächlich in Gelbmessing umgewandelt ist. Es ist hiernach so gut wie sicher, dafs die Ätzung unter dem Überzug von Kupfer und Gelbmessing, mit beschränktem Zutritt des alkalischen Lösungsmittels ihren Fortgang genommen hat, und es wird wahrscheinlich, dafs unter diesen Umständen, auf Kosten von einem Teil des Zinks, galvanische Fällung einer Kupfer-Zinklegierung stattgefunden hat.

48. Bleihaltiges Messing. Antimonhaltiges Messing. Ein kleiner Zusatz von Blei zu Messing ist von Metalldrehern und

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Gravierern gern gesehen, soll auch das Auswalzen zu Blech erleichtern, ohne die Festigkeit allzusehr zu beeinträchtigen. Mikroskopische Untersuchung lehrt, dafs die Gröfse der Krystalle von gewöhnlichem Gelbmessing mit 30% Zink bereits durch 0,5% Blei um ein Drittel vermindert wird. Durch Zusatz von 2% Blei sind die Krystalle auf ein Drittel ihrer ursprünglichen Gröfse zurückgebracht, die Zwischensubstanz ist beinahe weifs, tritt überall deutlich hervor und ihre Härte (2,5) liegt beträchtlich unter der Härte von Kupfer und gewöhnlichem Messing. Jedoch treten bei diesem Bleigehalt schon einzelne graue Tüpfel auf (vgl. bleihalt. Bronze, 44, am Ende), deren Härte unter 2,0 liegt.

Schmelzt man Messing mit dem zweifachen Gewicht an Blei zusammen, so zeigt sich dieselbe Erscheinung, wie mit Bronze; man erhält ein Sphäroïd von bleihaltigem Messing, umgeben von fast reinem Blei und in gröfserer Entfernung von Blei, das mit Körnchen, Linsen und Fäden von Messing gesprenkelt ist. Durch Abänderung des Versuchs — Erhitzen von Messing mit dem vierfachen Gewicht Blei unter Cyankalium und langsames Erkaltenlassen nach Herausnehmen des ungelösten Messings — konnte festgestellt werden, dafs es sich, bei Messing wie bei Bronze, um Lösung in dem gewöhnlichen Sinne des Wortes handelt, und dafs die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt. Es wurden bei dem letzterwähnten Versuch keine Kügelchen sondern ausschliefslich Krystalle von Gelbmessing erhalten. Dabei hatte die grofse Ungleichheit der Dichtigkeit von Blei und Messing Aufsteigen der Messingkrystalle im Blei zur Folge gehabt. An der Oberfläche des Bleiklumpens waren die kleinsten, zuerst, bei schnellem Sinken der Temperatur, abgeschiedenen Krystalle zusammengedrängt, die gröfsten und am besten ausgebildeten befanden sich im Inneren des Bleiklumpens; weiter abwärts, in der Nähe der Unterfläche, waren die Krystalle ebenfalls gut ausgebildet, aber weniger grofs und dünn gesät. In Form, Gröfse und Farbe kamen diese Krystalle mit denen des oben beschriebenen Messings mit 2% Blei überein. Von Spaltung der Legierung in Rot-, Gelb- und Weifsmessing war nichts zu bemerken. Das Blei hatte ein wenig Messing in Auflösung gehalten; in verdünnter Salpetersäure färbte es sich schwärzlichrot, während die Messingkrystalle lebhaft glänzend hervortraten.

Antimonhaltiges Messing. Von Antimon wird angegeben,

dafs es schon in sehr kleiner Menge die Streckbarkeit des Messings beeinträchtigt. Da zu vermuten war, dafs es damit dieselbe Bewandtnis haben werde, wie mit der ähnlichen Wirkung des Kupferoxyduls in Kupfer, wurden einige Versuche mit 2% und 4% Antimon in Messing gemacht. Fügt man Antimon zu geschmolzenem Messing, so erfolgt die Vereinigung ohne jede Schwierigkeit. Der Gufs ist dicht und glatt, die Flächen der Gufsstücke sind gelb und grau gesprenkelt, auch nach mehrmaligem Umschmelzen. Dies deutet auf starke Saigerung eines leichtflüssigen grauen Gemengteils, die sich denn auch während des Umschmelzens und ebenfalls bei mikroskopischer Besichtigung krystallisierter Flächen zu erkennen giebt. Man findet das gelbe rechtwinklige Krystallgewebe des Messings wieder; dazwischen, in den Fugen, graues Metall, welches stellenweise die Krystalle wie ein grauer Firnis überzieht. Gefeilte und geschliffene Flächen sind licht messinggelb. Ammoniak ätzt dieselben gut, aber etwas träge. Das beste Ätzmittel ist starke Salpetersäure, die schnell ein bläulichgraues Netzwerk in starkem Relief herausbringt. Die tiefgeätzten Krystalle haben die Gröfse, Form und Farbe der Krystalle von gewöhnlichem Messing, ihre Härte ist ein wenig niedriger, gleich der Härte von Kupfer. Sie machen etwa $^4/_5$ der Metallmasse aus. Das graue Netzwerk ist viel weicher (H. = 2,5), spröder als gegossenes Zink. Es enthält Kupfer, Zink und sehr viel Antimon, welches sich vorwiegend in dem zinkreichen Gemengteil des Messings angehäuft hat. Nimmt man hinzu, dafs Antimon die zinkreiche Legierung nicht allein spröder sondern zugleich weicher macht, so wird die verderbliche Wirkung von Antimon auf Messing vollkommen begreiflich.

49. Geschmiedetes und gewalztes Messing. Messing, welches nach dem Gufs ein ausgeprägtes Netzwerk besafs, bewahrt auch bei weit getriebener Streckung Spuren desselben. Auf Längsschliffen, die aus Draht von solchem Messing angefertigt sind, bringt Anlassen, oder Ätzen mit Kalilauge, unterbrochene schwärzliche Längslinien zum Vorschein. Auf Schliffen von Messingblech erscheinen die Überbleibsel des Netzwerks als wellige Zeichnung. Die Krystalle erleiden Abplattung und Streckung, selten Zerreifsung. Krystallaggregate von losem Zusammenhang werden auseinander getrieben. Erfolgt die Streckung vorwiegend in einer Richtung, so wird ein Teil der Krystalle bis zur Unkenntlichkeit gestaucht, ein

anderer Teil pafst seine Lage der Streckungsrichtung an und bleibt in langgestreckten Gestalten erkennbar. Dies sind indessen nur allgemeine Bemerkungen; besondere Umstände bringen bisweilen ganz eigenartige Erscheinungen zuwege. So zeigte sich ein Muster von gewalztem Draht aus dünnen, nach Art von Dachziegeln übereinander geschobenen Plättchen zusammengesetzt, welche sehr spitze Winkel mit der Achse des Drahts machten. Solche Gebilde gehen aus jenen Reihen kleiner Krystalle hervor, welche den Seidenglanz des Kupfers und einiger Abarten von Messing verursachen.

Die besten, biegsamsten Sorten von Draht und Blech sind feinkörnig, nur spärliche Reste von Krystallen aufweisend. Eine derartige Veränderung des Gefüges ist am leichtesten in Messing hervorzubringen, dessen Gehalt an Zink zwischen 40 und 50% liegt, wenn dasselbe im Gusse abgeschreckt wurde. Demgemäfs ist es allgemein üblich, das zu Blech und Draht bestimmte Metall in dünne Tafeln zu giefsen.

Walzen, Ausziehen, Hämmern macht Messing steif und elastisch. Macht man die Ritzprobe, so zeigt sich, dafs das gewalzte Metall keinen Ritz auf dem Gufsstück hervorbringt, von welchem das ausgewalzte Stück abgehauen ist (s. 14). Solches „federhartes" Messing wird von Säuren und Salzlösungen weniger angegriffen, als gegossenes Metall derselben Zusammensetzung. Zwischen beiden steht, was das Gefüge und das chemische Verhalten betrifft, Messing, welches durch Hämmern oder Walzen steif gemacht und darnach geglüht wurde. Kurz dauernde Erhitzung, bis zu beginnendem Glühen macht steifes Messing biegsam, läfst Spuren von dem Netzwerk des gegossenen Metalls wieder sichtbar werden und bewirkt, dafs saure Kupfervitriollösung längs diesen Linien angreift. Länger anhaltendes Glühen ruft eingreifende Krystallbildung hervor, von deren Verlauf man sich am besten an geschmiedeten Proben eines gut krystallisierten Messings unterrichten kann. Die Abbildungen 75—77 zeigen die Ergebnisse einer solchen Versuchsreihe. Messing mit 33% Zink hatte nach dem Umschmelzen und langsamem Erkalten das in Fig. 75 dargestellte krystallinische Gefüge. Ein abgehauenes Stück wurde kalt gehämmert, bis nur noch feine, lückenhafte Grenzlinien der gröfseren Krystallgruppen zu erkennen waren (Fig. 76). In diesem Zustande wurde das Metall von Kupfervitriollösung, die mit ein wenig Schwefelsäure versetzt war, nicht an-

gegriffen. Das ausgehämmerte Metallstück wurde, nach dem Befeilen und Glattschleifen, durchgehauen, die eine Hälfte zu den erwähnten Beobachtungen und Versuchen benutzt, die andere Hälfte bis zu beginnendem Glühen erhitzt und abgelöscht. Sie zeigte jetzt ein vollständiges Netzwerk, welches durch die Kupfervitriollösung sogleich rot gefärbt wurde. Dasselbe Stück wurde 5 Minuten lang in sichtbarem Glühen gehalten und in Schwefelsäure 1 : 100 abgelöscht. In den Maschenräumen zwischen den Netzlinien waren jetzt zahllose Kryställchen gebildet (Fig. 77) und das Verhalten zu Ätzmitteln war dem des gegossenen Metalls gleich geworden. Eine sorgfältige Vergleichung mit dem nicht geglühten Stück (nach Ätzung mit Salpetersäure) liefs erkennen, dafs die Kryställchen nicht neu gebildet, sondern aus punktförmigen und fadenförmigen Krystallresten hervorgegangen waren, durch Wachstum von solchen, die durch Form und Lage begünstigt gewesen sein mochten. Der beschriebene Vorgang scheint sich bei jedesmaligem Strecken und Ausglühen zu wiederholen, wobei die Kryställchen stetig kleiner werden, was soviel sagen will, als dafs die Korngröfse im Laufe der Bearbeitung abnimmt. Messing, dessen Krystalle im Mittel 150 μ lang waren, hatte nach dem ersten Hämmern und Glühen ein krystallinisches Korn von 30 μ, nach dem zweiten ein Korn von 8 μ, nach dem dritten Hämmern und Glühen war das Korn auf 5 μ heruntergebracht.

Es liegt nahe, hier die Versuche von Spring über Schweifsung und Bildung von Legierungen durch Druck heranzuziehen. Man kann annehmen, dafs auch unter dem Hammer und zwischen den Walzen an den Berührungsflächen der verschiedenen Gemengteile kalte Schweifsung stattfindet, und dafs Spring'sche Legierungen entstehen, deren chemisches Verhalten ebensosehr von dem des gegossenen Messings abweichen könnte, wie dies mit ihrem Gefüge der Fall ist. Proben von Messing, welche von Spring durch Kompression eines Gemenges von gefeiltem Kupfer und Zink hergestellt waren, übertrafen hartgezogenen Messingdraht an Steifheit. Über ihr Verhalten gegen Kupfervitriollösung konnten leider keine entscheidenden Beobachtungen gemacht werden, da keine vollkommene Mischung von Kupfer und Zink erzielt war und die nicht legierten Reste der beiden Metalle starke galvanische Fällung von Kupfer verursachten.

Weiter kann man sich vorstellen, daſs die Rekrystallisation mit Zerfallen der Drucklegierungen zusammengeht, und an die Stelle der Schweiſsfugen gleitungsfähige Krystallflächen bringt, damit dem Metall die verlorene Biegsamkeit und Streckbarkeit wiedergebend.

Aluminiumhaltige Legierungen des Kupfers.

50. Kupfer-Aluminiumlegierungen, sogen. Aluminiumbronze.

1. Die Darstellung von Kupfer-Aluminiumlegierungen ist in einem Tiegel unter Bedeckung mit Kohle auszuführen, bietet übrigens keine Schwierigkeit. Schmelzmittel sind nicht nötig, können überdies zu Verunreinigung mit Silicium Anlaſs gebẽn. Man bringt ein Viertel des Kupfers in den Tiegel, hierauf das Aluminium, zu oberst den Rest des Kupfers, drückt die Metallstücke mitsamt dem aufgeschütteten Kohlenklein zusammen und feuert bis zu beginnender Weiſsglut. Die Kupfer-Aluminiumlegierungen sind dünnflüssig, sehr gut zu gieſsen. Umschmelzen ist stets ratsam, es ist ebenfalls ohne Schmelzmittel, unter Kohlendecke auszuführen. Auf Kohle, in der Gebläseflamme, lassen Legierungen mit mehr als 5% Aluminium sich nicht schmelzen; sie werden teigig, und diesem Übelstand ist auch durch reichlichen Zusatz von Borax nicht abzuhelfen. Der Metallklumpen ist unansehnlich, bröcklig, mit Thonerde, und bei Anwendung von Borax, mit hartem, fast unschmelzbarem Aluminiumborat durchsetzt. Mit 1% und 2% Aluminium erhält man rote Legierungen, deren Oberfläche das Ansehen von krystallisiertem Kupfer hat. 3% Aluminium geben ähnliche Färbung wie 8% Zinn und schöne würflige Krystallisation. Die rötlichgelbe Legierung mit 5% Aluminium krystallisiert weniger gut. Mit 7% Aluminium erhält man eine Legierung von eigentümlicher Färbung: goldgelb, mit einem Stich ins Grün. Ihre Oberfläche läſst ohne Schwierigkeit treppenförmig geordnete Krystalle erkennen, jedoch sind die Ecken und Kanten der Krystalle nicht scharf ausgebildet. Zehn- und zwölfprozentige Legierungen sind messinggelb, schwieriger zur Krystallisation zu bringen als die vorigen, auch sind die Krystalle kleiner. Form und Anordnung der Krystalle bleibt dieselbe, wie bei Kupfer. Mit 15% Aluminium ist die Legierung licht messinggelb. Ihre Oberfläche zeigte hier und da feine parallele Streifung,

doch gelang es nicht bestimmbare Krystalle aufzufinden. Mit mehr als 15% Aluminium wurden weifse Legierungen erhalten, ohne Andeutung von Krystallisation auf den Flächen der Gufsstücke.

Die Bearbeitung durch Feilen, Schleifen und Polieren geht aufserordentlich leicht und sicher von statten. Die Kupfer-Aluminiumlegierungen mit 7—12% Aluminium werden hierin schwerlich übertroffen werden. Zehn- und zwölfprozentiges Metall scheint unter der Feile mindestens so hart als Eisen, dies beruht auf einer Täuschung, die ihren Grund in dem feinen, verworren mikrolithischen Gefüge und der ungewöhnlich grofsen Zugfestigkeit dieser Legierungen hat.

Die weitere Behandlung der Schliffe weicht in mehreren Stücken von dem ab, was über die Herstellung mikroskopischer Präparate von Bronze und Messing gesagt ist. Bis zu 5% Aluminium kann man mit Anlauffarben gute Wirkung erzielen, man verfährt dabei, wie es weiter oben für Bronze und Messing angegeben ist. Für fünfprozentiges Aluminiumkupfer ist die Temperatur, bei welcher das Anlaufen erfolgt, mindestens so hoch, wie für dreifsigprozentiges Messing. Auf Schliffen von Kupfer mit 7% Aluminium erhält man, auch nach Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, nur matte Anlauffarben, bei höherem Gehalt an Aluminium versagt dies Verfahren gänzlich. Zehnprozentige Legierung behält ihre Farbe bis zum beginnenden Glühen und wird dann gleichförmig schimmernd und mifsfarbig.

Noch schlechter ist es mit Ätzung durch Glühen und Abbeizen in verdünnter Schwefelsäure bestellt. Hier stöfst man schon bei einem Gehalt von 4% Aluminium auf ernstliche Schwierigkeiten durch die Entstehung fest haftender Krusten von unlöslicher Thonerde. Legierungen mit mehr als 7% Aluminium werden durch Glühen gleichförmig matt, die Oxydation bleibt aber, auch nach anhaltendem Glühen, auf die Oberfläche beschränkt. Von Ätzmitteln hat man zu unterscheiden: solche, die vorwiegend das Kupfer, und solche, die das Aluminium angreifen. Zu den ersteren gehören Schwefelsäure, Chromsäure, Salpetersäure und Ammoniak, zu den letzteren: Salzsäure, Kupferchlorid, alkalische Kupferlösung und Kalilauge.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt sehr langsam, durch Erwärmen, wobei die Konzentration zunimmt, kommt man schneller vom Fleck, und erzielt auf 10proz. Legierung noch gute Ätzung.

Zusatz von so viel Chromsäure, daſs die Ätzflüssigkeit citrongelb gefärbt wird, beschleunigt auſserordentlich, giebt indessen nur auf Legierungen mit mehr als 7% Aluminium gute Ätzung.

Salpetersäure von 1,3 sp. G. wirkt ähnlich wie auf Bronze. Sie arbeitet schnell und giebt sehr reine, glänzende Flächen, ätzt aber zu sehr in die Breite, daher oft flach und stumpf. Auf Legierungen mit 10% bis 15% Aluminium wurden mit Salpetersäure Ätzungen von überraschender Schönheit erhalten, doch ist man des günstigen Ergebnisses nicht im voraus gewiſs.

Ammoniakflüssigkeit ätzt Kupfer-Aluminiumlegierungen weniger schnell, als Messing, aber mit derselben Schärfe und Sicherheit. Sollte sich ein schwärzlicher Absatz bilden, so übergieſse man mit starker Ammoniakflüssigkeit; ein trübendes Häutchen wird einfach durch Abreiben mit feuchtem Leinen beseitigt.

Salzsäure wirkt träge und bietet keine Vorteile, welche diesen Übelstand ausgleichen könnten; dasselbe gilt von Kupferchlorid in wässeriger Lösung. Dagegen hat eine Lösung von Kupferchlorid in starker Salzsäure einige Vorzüge vor anderen Ätzmitteln. Sie wirkt mit groſser Heftigkeit auf Kupfer-Aluminiumlegierungen, so daſs feinere Einzelheiten verwischt werden, dafür erhält man bisweilen, u. a. bei Legierungen mit 7% und 10% Aluminium, gröbere Züge des Gefüges, die man mit anderen Ätzmitteln vergebens herauszubringen suchte. Wässerige Lösung von Kupferchlorid löst fast ausschlieſslich Aluminium und setzt auf die minder Aluminium enthaltenden Gefügeteile Kupfer ab; je mehr Salzsäure zugesetzt wird, desto mehr wird auch das Kupfer angegriffen, dabei bräunt sich die Flüssigkeit durch Aufnahme von Kupferchlorür.

Kalilauge zieht Aluminium aus und bewirkt hierdurch oberflächliche Verkupferung. Ihre Wirkung ist nur bei hohem Aluminiumgehalt, über 15%, genügend stark, und auch dann nur, wenn mit konzentrierter Lösung bei hoher Temperatur gearbeitet wird.

Ammoniakalische Kupferlösung läſst aluminiumreiche Legierungen unverändert. Lösungen von Kupfertartrat in Kalilauge wirken auf diese Legierungen sehr stark, unter Abscheidung von Kupfer und Kupferoxydul.

2. Vergleicht man die Kupfer-Aluminiumlegierungen mit Bronzen von verschiedenem Gehalt an Zinn, so zeigt sich manche Übereinstimmung in den Veränderungen der Farbe und des Gefüges. Man

findet die Farbenänderung von Rot durch Gelb zu Weifs wieder, ferner findet man bei kleinem Gehalt an Aluminium dasselbe Netzwerk wie in schmiedbarer Bronze, bei steigendem Aluminiumgehalt das mikrolithische Gefüge der Glockenbronze, endlich bei noch höherem Gehalt an Aluminium eine dem Spiegelmetall entsprechende spröde Legierung von muschligem Bruch. Bei weiterer Untersuchung kommt mancherlei Abweichendes zu Tage. Es fehlt der grauliche Farbenton, der bei Bronze stets bemerklich ist, dafür spielt Goldgelb, von einer Reinheit und Lebhaftigkeit, wie es sonst in Legierungen nicht angetroffen wird, eine hervorragende Rolle, ferner tritt das mikrolithische Gefüge, in der Reihe der Bronzen auf einzelne Mischungsverhältnisse beschränkt, hier in ungleich gröfserer Ausdehnung auf, endlich fehlt bei niederem und mittlerem Aluminiumgehalt die Steigerung von Härte und Sprödigkeit, welche in der Reihe der Bronzen sich bereits bei 4% Zinn bemerklich macht. Man hat hierbei zu beachten, dafs der Einfluſs von Aluminium auf die Eigenschaften der Legierungen, dem kleineren Äquivalent und spezifischen Gewicht des Aluminiums entsprechend, für gleiche Gewichtsverhältnisse sich viel stärker geltend macht als der des Zinns. 5% Aluminium bringen in Kupfer ähnliche Veränderung der Farbe und des Gefüges zuwege, wie 10% Zinn; mit 12% Aluminium erhält man das mikrolithische Gefüge der Glockenbronze mit 25% Zinn, und eine Steigerung der Härte, die bis dahin der Härte des Messings gleich blieb; der Übergang zu weifser Legierung wird mit etwa 17% Aluminium und mit 32% Zinn erreicht, zugleich hiermit erfolgt in der Reihe der Kupfer-Aluminiumlegierungen eine beträchtliche Steigerung der Härte und Sprödigkeit. Nach Äquivalenten berechnet, würden einander entsprechen: Cu_6Sn (25 Sn) und Cu_3Al (12,5 Al); Cu_4Sn (31,8 Sn) und Cu_2Al (17,7 Al).

51. Weiche Kupfer-Aluminiumlegierungen. Anfänge eines Netzwerks zeigen sich bereits nach Zusatz von 0,5% Aluminium; bei 1% ist es vollständig, in feinen, lichtroten Linien ausgebildet (Fig. 81). Zusatz von 2,5% Aluminium zu Kupfer bringt einen gelblichroten Farbenton, wie von 6 proz. Bronze, hervor und ein dickdrähtiges Netzwerk, das durch Salpetersäure hochgeätzt werden kann, und alsdann eckige Buckel zeigt, die in dem Netzwerk von Kupfer-Zinnlegierungen nicht gefunden werden. Ammoniak bringt auf Schliffen dieser Legierung einen starken Farbenkontrast

hervor: die Maschenräume werden rot, die Netzfäden weifslich. — In der goldgelben Legierung mit 5% Aluminium (Fig. 82) sind die Netzfäden messinggelb, dünner als in der vorigen, die Maschen nur halb so grofs (60—80 μ), darin Andeutungen eines feineren Netzes mit Maschen von 20—30 μ. Das Gefüge zeigt durch reihenweise Anordnung einseitig ausgedehnter Maschen Übergänge zu gestrickter Ausbildung, auch kommt Verästelung der Netzfäden vor.

Die Legierung mit 7% Aluminium ist wegen ihrer besonderen grünlichen Färbung und wegen ihrer auffallenden Zugfestigkeit für eine Verbindung nach festem Verhältnis (Cu_6Al; 93,4 Cu, 6,6 Al) angesehen worden. Sie zeigt ein Netzwerk (Fig. 83) von denselben Gröfsenverhältnissen, wie die fünfprozentige Legierung, jedoch ist dasselbe flacher, weniger ausgeprägt, nur mit starken Ätzmitteln, wie Salpetersäure oder konzentrierte Ammoniakflüssigkeit, herauszubringen.

Die Netzfäden sind geknickt und wellig gebogen, oft unterbrochen und in Verzweigungen auslaufend. Schwache Ätzmittel führen auf die Ursache dieser und noch anderer Eigentümlichkeiten. Man erhält damit an Stelle der Netzfäden Ketten von kleinen spreuähnlichen Krystallgebilden (Figg. 84, 85), die nur annähernd in einer Reihe liegen. Auf den ersten Blick hält man sie für ungleichachsig, sie können indessen schräge Durchschnitte von dünnen rundlichen Plättchen sein (s. weiter unten, Krystallisation von Kupfer-Aluminiumlegierungen aus Blei, 52, Ende). Man sieht sie am besten, wenn mit verdünnter Schwefelsäure und Kupfervitriol bis zum Eintrocknen erwärmt wurde. Sie sind alsdann hellglänzend, schwach verkupfert. — Die Härte dieser Legierung entspricht nicht ihrer grofsen Festigkeit, sie ist nur wenig höher als die von Kupfer und bleibt unter der Härte von Messing. Die grünliche Farbe erscheint nach Abbeizen mit starker Salpetersäure. Gefeilt und geschliffen ist das Metall hochgelb, zwischen goldgelb und messinggelb, ebenso nach Abbeizen mit Chromsäure und Schwefelsäure. Durch Ammoniak wird die Farbe lichter, messinggelb.

Der zehnprozentigen Legierung, wegen ihrer grofsen Streckbarkeit, Festigkeit und anderen guten Eigenschaften am meisten verbreitet, und kurzweg „Aluminiumbronze“ genannt, hat man die Formel Cu_4Al zugeschrieben, welche 9,7% Aluminium verlangt. Man hat hierfür geltend gemacht, dafs keine Saigerung wahrzu-

nehmen sei, und dafs die Legierung kurz nach dem Erstarren in krystallinische Stücke von gleichförmiger Beschaffenheit zerschlagen werden könne. Unter diesen Umständen ist die Untersuchung des Gefüges von besonderem Interesse.

Es hält schwer, auf Gufsstücken dieser Legierung bestimmbare Krystalle hervorzubringen. Nach dem Zusammenschmelzen von Kupfer und Aluminium gegossen, krystallisiert die Legierung undeutlich, man mag noch so sorgfältig gerührt haben. Ihre Farbe ist alsdann messinggelb. Schmelzt man unter Kohlendecke um, so fällt sie dunkler, mehr goldgelb aus, und die Oberfläche und Seitenflächen der Gufsstücke zeigen deutlichere Krystallisation. Man sieht rechtwinklige Dendriten, wie auf Bronze und Messing, vorherrschend treten feingestreifte Flächen auf, deren parallele Streifen aus sehr kleinen, treppenförmig gereihten Würfeln zusammengesetzt sind. Ob eine Zwischensubstanz anwesend ist, läfst sich, bei der Feinheit des Gefüges, nach Beobachtungen auf krystallisierten Flächen nicht entscheiden.

Auf Schliffen erhält man mit den meisten Ätzmitteln einen Mikrolithenfilz, bald verworren, bald durch schnell wechselnden Parallelismus ein unregelmäfsiges, seidenglänzendes Fachwerk bildend, hin und wieder mit Neigung zu strahliger Anordnung. Im ganzen erinnert das Gefüge an 20 proz. Bronze, allein damit hört auch die Ähnlichkeit auf, denn die Aluminiumlegierung ist messinggelb, in hohem Mafse streckbar, kaum härter als Messing, die Bronze ist mehr grau als gelb, unbiegsam, unter dem Hammer zerspringend und weit härter als Eisen.

Die Mikrolithen der zehnprozentigen Aluminiumlegierung erscheinen meistens als gerade, scharf begrenzte Stäbchen von 100 bis 150 μ Länge und 10—20 μ Breite, dazwischen sieht man linsenförmige, seltener rechteckige Plättchen. Gewöhnlich sind die Krystallgebilde regellos über das Gesichtsfeld verstreut, ab und zu trifft man Flecke, die parallel gestrichelt sind, viel seltener Anordnung zu einem Krystallgerippe (Fig. 86). Ob zwischen den dichtgedrängten Krystallgebilden eine Legierung von höherem Aluminiumgehalt versteckt ist, läfst sich nicht mit genügender Sicherheit ausmachen. Sowohl mit Ammoniak als auch mit Kupferlösungen erhält man gefärbte Zeichnung, die auf das Vorhandensein einer solchen Zwischensubstanz deutet, doch sind die Färbungen recht schwach

und unscharf. Andererseits ist es kein Beweis für die rein krystallinische und homogene Beschaffenheit der Legierung, dafs man keine Saigerung wahrgenommen hat. Es ist hierbei zu bedenken, dafs dem Auftreten von Saigerung das feine mikrolithische Gefüge im Wege steht und daneben der geringe Unterschied der Schmelzbarkeit von Kupfer und von Aluminiumbronze. Dieser letztere Umstand macht, dafs die Saigerung auch bei den gröber gefügten Legierungen mit 7% und 5% Aluminium recht geringfügig ausfällt. Ebensowenig sind die eckigen Bruchstücke, mit feinkörnigen schimmernden Flächen, beweiskräftig, welche man durch Zerschlagen der hellglühenden Legierung erhält. Mit demselben Recht könnte man Bruchstücke von in der Hitze zerschlagenem Messing für Krystalle erklären. Die gleichförmige Zusammensetzung der Bruchstücke einer Legierung von so feinem Gefüge, wie es dieser Legierung eigen ist, versteht sich von selbst.

Sieht man in den spreuähnlichen Krystallgebilden der siebenprozentigen Legierung, die mehr als 7% Aluminium enthalten müssen, Gebilde derselben Art, wie die Mikrolithen der zehnprozentigen Legierung, und findet man die letzteren vollkommener ausgebildet in der Legierung mit 12,5% Aluminium (Fig. 87) wieder, so erscheint die zehnprozentige Legierung als Mittelglied in einer Formenreihe, die bei 7% Aluminium beginnt, und mit 12,5% Aluminium (Cu_3Al) ihren Höhepunkt erreicht.

Der Angabe, dafs 10 proz. Aluminiumbronze härter sei als Zinnbronze (Debray), mögen wohl Versuche mit Legierungen zu Grunde liegen, die stark mit Silicium verunreinigt waren. Es wurden mit Rücksicht auf diese Angabe untersucht: eine englische Aluminiumbronze, eine ältere französische, von Morin dargestellt, und zwei Proben, die vom Verfasser aus elektrolytischem Kupfer und Neuhausener Aluminium dargestellt waren, die eine einmal, die andere zweimal geschmolzen. Alle wurden von Geschützbronze mit 8% Zinn stark geritzt. Sie waren kaum härter, eine Probe sogar ein wenig weicher, als hartgezogener Messingdraht (H. = 3,1). Auch die Angabe von Morin und Debray, dafs Aluminiumbronze des Umschmelzens bedürfe, um ihre Sprödigkeit zu verlieren, beruht wahrscheinlich auf Erfahrungen an siliciumhaltigen Legierungen. Reine 10 proz. Kupfer-Aluminiumlegierung ist nach der ersten Schmelzung, wenn dabei gut umgerührt wurde, heifs und kalt streckbar, sie

bricht unter dem Meifsel erst, nachdem $^2/_3$ der Dicke durchhauen sind. Allerdings ist die Mischung noch nicht vollkommen; hier und da sind weifse Tüpfelchen zu entdecken und an einzelnen Stellen die spreuähnlichen Krystallgruppen der siebenprozentigen Legierung, auch nimmt die Zähigkeit mit dem Umschmelzen zu. Von Sprödigkeit der einmal geschmolzenen Legierung kann aber doch füglich nicht die Rede sein, wenn dieselbe sich streckbarer erweist, als Bronze mit 4% Zinn.

Durch Kaltschmieden und Walzen wird auch die umgeschmolzene Legierung steif und rissig, dabei zeigt sich eine geringe Steigerung der Härte, von 3,1 auf 3,2. Hämmert man dunkelrotglühende Aluminiumbronze bis zum völligen Erkalten, so ist ihr mikrolithisches Gefüge fast ganz verschwunden (Figg. 97 und 98), dafür zeigt sich jetzt ein feines, unregelmäfsiges Netzwerk, welches in der gegossenen Legierung unter dem Gewirr der Mikrolithen versteckt ist, und nur durch saure Kupferchloridlösung sichtbar gemacht werden kann. Ausglühen des gehämmerten Metalles hat ähnliche Wirkung, wie bei Messing: es stellt sich wieder mikrolithisches Gefüge ein (Fig. 99), feiner und regelloser verfilzt, als im gegossenen Metall.

52. Harte gelbe Kupfer-Aluminiumlegierungen. Um die Verbindung Cu_3Al darzustellen, wurde reines Kupfer mit 12,5% Aluminium zusammengeschmolzen. Die Legierung ist messinggelb, mit Salpetersäure geätzt, wird sie licht goldgelb, und bekommt besonders schönen seidigen Schimmer. Die Härte ist von 3,1 auf 3,4 gestiegen. Das Gefüge ist strahlig-faserig, an Stelle der kurzen Mikrolithen der zehnprozentigen Legierung sind lange Stäbchen getreten (700—1500 μ lang, 10—15 μ breit), teils parallel, teils fächerförmig angeordnet (Fig. 87). Eine Zwischensubstanz ist nur fleckweise zu entdecken, sie ist weifslich, hart, schlägt aus Kupfervitriollösung schnell Metall nieder. Durch Umschmelzen können die weifsen Flecke zum Verschwinden gebracht werden; das Gefüge wird dabei etwas feiner, die Mikrolithen um ein Drittel kürzer. Auch diese Legierung läfst sich heifs und kalt schmieden, obwohl weniger leicht als die vorige. Als Geschützmetall würde sie, ihrer gröfseren Härte halber, vor der zehnprozentigen Legierung ins Auge zu fassen sein.

Nach den älteren, allgemein verbreiteten Angaben soll die

Grenze der Hämmerbarkeit nahe bei 12% Aluminium liegen; in Wirklichkeit nähert man sich derselben erst bei 15% Aluminium. Die fragliche Legierung ist licht messinggelb, läfst sich unter dem Hammer ausplatten, wird aber bald rissig. An Härte steht sie mit Glockenbronze (H. = 3,6) auf gleicher Stufe.

Die Vorbereitung für mikroskopische Untersuchung erfordert Ätzung mit starker Salpetersäure. Dabei kommt ein dichter Mikrolithenfilz zum Vorschein, aus aufserordentlich feinen Krystallnadeln zusammengesetzt (Länge der Nadeln 30 μ, Dicke unter 2 μ). Die chemische Zusammensetzung dieser Legierung führt auf die recht unwahrscheinliche Formel Cu_5Al_2; um so wahrscheinlicher ist die Anwesenheit einer aluminiumreichen Zwischensubstanz, deren direkter Nachweis durch das aufserordentlich feine und dichte Gefüge vereitelt wird. Die Zunahme der Härte und Sprödigkeit und das Zurückgehen der Krystallisation lassen vermuten, dafs man sich mit dieser Legierung in der Nähe eines Wendepunktes in der Reihe der Kupfer-Aluminiumlegierungen befindet, und man kann annehmen, dafs der Wendepunkt mit der nächstfolgenden, nach dem einfacheren Atomverhältnis Cu_2Al (17,6 Al) zusammengesetzten Verbindung erreicht werden wird.

Inzwischen mögen hier einige Versuche eine Stelle finden, die in der Absicht unternommen wurden, den Aufschlufs über die Homogenetät der mikrolithischen Kupfer-Aluminiumlegierungen, welchen die mikroskopische Untersuchung geätzter Schliffe nicht hatte geben können, auf einem Umwege zu erlangen. Es wurde hierfür die schon mehrmals besprochene Krystallisation aus geschmolzenem Blei in Anwendung gebracht. Grobe Feilspäne der Legierung mit 10% Aluminium wurden unter Cyankalium bei mäfsiger Rotglut, unter Messingschmelzhitze, in dem fünffachen Gewicht Blei gelöst, und durch langsames Erkalten zur Krystallisation gebracht. Es wurden verschieden gefärbte Krystallgebilde erhalten, in der oberen Hälfte des Bleiklumpens vorwiegend rote und gelbe, in der unteren Hälfte weifse und gelbe Kryställchen. Die roten Krystallgebilde erschienen als gleichseitige Dreiecke und als Quadrate, von 12—20 μ, auf kleine Würfel deutend. Die gelben Krystalle waren teils stabförmig, 30—50 μ lang, teils waren es Dreiecke und Sechsecke von derselben Gröfse. Dieselben Formen wurden an den weifsen Kryställchen wahrgenommen, die nur halb so grofs waren als die gelben. Die

beiden letzteren können dem hexagonalen System angehören, sie können aber auch als oktaëdrische Plättchen aufgefafst werden, die sich im Querschnitt strichförmig oder stabförmig darstellen. Die zehnprozentige Legierung ist unter dem Auskrystallisieren aus ihrer Lösung in Blei in rote, würflig krystallisierende Legierung von hohem Schmelzpunkt und in gelbe und weifse, oktaëdrisch krystallisierende Legierungen zerlegt worden, deren Schmelzbarkeit und Löslichkeit im Blei dem Aluminiumgehalt entsprechend, gröfser ist. Dementsprechend finden sich die roten Krystalle, welche zuerst zur Ausscheidung kamen, in der oberen Hälfte des Bleiklumpens angehäuft. Ob die weifslichen Krystalle ihre lichte Färbung nur dem höheren Aluminiumgehalt zu verdanken haben, oder daneben einer Beimischung von Blei, konnte nicht festgestellt werden, da vollständige Isolierung der sehr kleinen Krystalle nicht zu erreichen war. — Dasselbe Verfahren, auf fünfzehnprozentige Legierung angewendet, lieferte gelbe und weifse Krystalle.

53. Weifse Kupfer-Aluminiumlegierungen. Ein Versuch, mit 18% Aluminium die Verbindung Cu_2Al (17,6 Al) zu erhalten, gab ein weifses Metall, in Härte (4,5) und muschligem Bruch der Spiegelbronze mit 32% Zinn gleichend, in Sprödigkeit dieselbe noch übertreffend. Salpetersäure und Ammoniak greifen diese Legierung wenig an; das beste Ätzmittel für dieselbe ist Kalilauge, mit welcher man bis zu beginnender Schmelzung des Kalihydrats eindampft. Nach dem Abspülen mit Wasser erscheint das Metall mit einer glänzenden Kupferhaut überzogen. Unter dem Mikroskop sieht man in derselben scharf begrenzte weifse Tüpfel (Fig. 88), Rechtecke und gleichseitige Dreiecke von 20—25 μ. Bei anhaltender Ätzung werden auch sie überkupfert, zugleich wird die Kupferhaut matt. Man mufs alsdann vorsichtig abschleifen, um die Ätzung, in Gestalt verkupferter Vertiefungen, wieder zum Vorschein zu bringen. Es ist kein Zweifel, dafs diese kubischen oder oktaëdrischen Krystalle einen höheren Gehalt an Aluminium haben, als die Legierung, in welcher sie eingeschlossen sind; andererseits beweist ihre Überkupferung, dafs man nicht mit Krystallen von reinem Aluminium zu thun hat. Somit ist zu vermuten, dafs sich Krystalle der Verbindung Cu_3Al_2 (22,2 Al) gebildet haben.

Durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit 22% Aluminium wurde eine weifse Legierung erhalten, welche die soeben beschriebene an Härte

(4,8) und Sprödigkeit übertraf. Ihr Gefüge, durch Kochen mit Kalilösung, leichter durch Kupfervitriol bloßzulegen, war deutlich krystallinisch. Rechtwinklige Verzweigungen waren vorherrschend, aus sechsseitigen, wahrscheinlich oktaëdrischen Blättchen von 20 bis 30 μ zusammengesetzt (Fig. 89). Krystallisation aus geschmolzenem Blei lieferte ausschliefslich weifse vierseitige und sechsseitige Täfelchen von der angegebenen Gröfse. Ein weiterer Versuch, mit 30% Aluminium (CuAl) führte zu einer weifsen Legierung, die sich weniger hart und spröde erwies. Kalilösung ätzte unter lebhafter Gasentwickelung ein unregelmäfsiges, weitmaschiges Netzwerk (Fig. 90); saure Kupfervitriollösung liefs Verzweigungen aus dem Netzwerk hervortreten, welche den Maschenräumen das Gefüge der Legierung mit 22% Aluminium gaben. Dementsprechend wurde zweierlei Härte gefunden: für das Netzwerk 4,2, für die Maschenräume 4,7. Die Tiefe und Schnelligkeit der Ätzung mit Kalilösung und die beträchtliche Ungleichheit der Härte sprechen gegen gleichförmige Zusammensetzung dieser Legierung.

54. Aluminiumhaltige Kupfer-Zinklegierungen, Aluminium-Messing. Durch Zusatz von 1—3% Aluminium zu Messing, welches 20—40% Zink enthält, werden die Eigenschaften der Kupfer-Zinklegierung wesentlich verbessert. Das geschmolzene Metall ist dünnflüssig, es erstarrt mit wenig oxydierter Oberfläche. An Festigkeit übertrifft es gewöhnliches Messing um das Dreifache, dabei ist die Streckbarkeit nicht vermindert und die Härte nahezu gleich der von gewöhnlichem Messing. Aluminiumhaltiges Messing krystallisiert leicht und schön, in den weiter oben, bei Messing beschriebenen Formen (Fig. 94).

Für die mikroskopische Untersuchung wurden Proben von französischem und englischem Aluminiummessing benutzt und aufserdem Proben hergestellt durch Zusammenschmelzen von 33 proz. Messing mit 2—3% Aluminium. Man setzt das Aluminium dem unter Kohlendecke geschmolzenen Messing zu, und hat hierbei mit keinen anderen Schwierigkeiten zu kämpfen, als denen, welche sich aus der Flüchtigkeit und Brennbarkeit des Zinks ergeben. Bei sorgfältigem Rühren ist einmalige Schmelzung genügend. Umschmelzen verdirbt Aluminiummessing noch leichter, als dies bei gewöhnlichem Messing der Fall ist.

Die Legierung feilt sich sehr glatt, etwa wie Deltametall,

schneller als Aluminiumbronze, langsamer als gewöhnliches Messing. Als Atzmittel ist Ammoniak zu empfehlen; es wirkt schnell und giebt stets scharfe Ätzfiguren. Hat man die Schliffe in Ammoniakflüssigkeit eingetaucht, so ist Abspülen und leichtes Abreiben mit einem weichen Tuch ausreichend; hat man einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit aufgetragen, so entsteht leicht ein schwärzlicher Saum, wie auch auf Schliffen von gewöhnlichem Messing. Er kann durch abermalige Behandlung mit starker Ammoniakflüssigkeit und schnell folgendes Abspülen beseitigt werden. An diesem schwärzlichen Saum kann man sogleich Aluminiummessing von reinen Kupfer-Aluminiumlegierungen unterscheiden, ebenso an der geringeren Härte, welche durchweg unter der Härte von hartgezogenem Messing bleibt und sogar unter die von Kupfer sinken kann. Erst bei dem ungewöhnlich hohen Gehalt von 5% Aluminium tritt erhebliche Steigerung der Härte ein. Man läfst sich hier, wie so häufig, durch das Verhalten des Metalles unter der Feile täuschen, und verwechselt Glätte und Zähigkeit mit Härte, weil alle diese Eigenschaften eine langsame Abreibung bedingen.

In seinem Gefüge hat Aluminiummessing einige Ähnlichkeit mit Geschützbronze, sein Gefüge ist feiner, dagegen weniger fein als das von 7 proz. und 10 proz. Aluminiumbronze. Statt der geradlinigen Krystallreihen und Kreuzrosetten des gewöhnlichen Messings von gleich hohem Zinkgehalt treten gefiederte, blattähnliche Krystallgebilde auf, wie in Geschützbronze mit 10—12% Zinn. Die Fiedern sind nur halb so grofs und haben wellige Biegungen (Figg. 92, 93), welche dem Gefüge des Aluminiummessings ein unregelmäfsiges Ansehen geben, welches für dasselbe sehr kennzeichnend ist. Weitere Untersuchung ergiebt, dafs Ammoniak auf Schliffen von Aluminiummessing vorzugsweise das Netzwerk zwischen den Krystallen angreift, in scharfem Gegensatz zu seinem Verhalten gegen Kupfer-Aluminiumlegierungen und gegen gewöhnliches Messing. Hieraus ist zu folgern, dafs Aluminium sich zu dem kupferreichen Gemengteil gesellt, und so die Löslichkeitsverhältnisse des Messings umkehrt. Während auf Schliffen von gewöhnlichem Messing, die mit Ammoniak geätzt sind, das Netzwerk erhaben und weifslich erscheint, ist es auf Schliffen von Aluminiummessing vertieft und dunkler gefärbt, als die Krystallblätter.

Aluminiummessing erweist sich bei dem Hämmern und Walzen

sehr gefügig. Durch derartige Bearbeitung kann das krystallinische Gefüge bis auf geringe Reste des Netzwerks ausgetilgt werden (vgl. Figg. 94 und 95). Das Metall ist alsdann steif und federnd. Ausglühen stellt mit der Biegsamkeit sofort das Netzwerk wieder her, und bei länger fortgesetztem Glühen kommen dazwischen regellos verteilte Krystallstäbchen in grofser Zahl zum Vorschein (Fig. 96). Sie machen das Gefüge von wiederholt bearbeitetem Aluminiummessing dem Gefüge des 10 proz. Aluminium-Kupfers ähnlich. Die Krystallstäbchen sind mehr gestreckt, als in gewöhnlichem geglühtem Messing, auch kommt die Krystallbildung schneller und mit mehr Deutlichkeit zum Vorschein.

Siliciumhaltige Legierungen des Kupfers. Siliciumbronze und Cowles-Bronze.

55. 1. Silicium und Kupfer. Die zur mikroskopischen Untersuchung benutzten Proben wurden durch Zusammenschmelzen von reinem Kupfer mit Cuprosilicium, aus der Fabrik von de Haen, bei Hannover, hergestellt. Das Zusammenschmelzen geht ebenso leicht von statten, wie das Legieren von Kupfer mit Zinn. Auch die Herstellung von Schliffen ist dieselbe wie für Zinnbronze. Das Ätzen von siliciumhaltigem Kupfer ist sehr leicht, auch bei sorgloser Behandlung bekommt man Präparate, die klare, kräftige Bilder geben. Ammoniak liefert die feinste Zeichnung und erfordert fast gar keine Überwachung, doch kommt man auf Kupfer-Siliciumlegierungen auch mit Salpetersäure und sogar mit Salzsäure und Kaliumchlorat ganz gut zum Ziel. Im letzteren Fall dient rauchende Salzsäure und nötigenfalls Ammoniak zum Schönen. Alle genannten Ätzmittel lösen vorzugsweise Kupfer, sie lassen die siliciumreichen Teile des Schliffes erhaben hervortreten, mit gelbgrauer bis grauer Farbe. Kalilösung, heifs angewendet, ist das einzige Ätzmittel, welches den siliciumreichen Gemengteil auszieht. Legierungen von Kupfer mit Silicium haben Ähnlichkeit mit Bronze, jedoch übertrifft Silicium in färbender Wirkung nicht allein das Zinn, sondern auch das Aluminium, dem es an Atomgewicht sehr nahe steht (Al = 27, Si = 28). Für gleiche Färbung härtet es viel weniger als Zinn. Kupfer mit 0,5% Silicium läfst bereits grauliches Netzwerk wahrnehmen, mit 1% Silicium ist das Netzwerk kräftig ent-

wickelt, von messinggelber Farbe. Durch 2% Silicium erhält Kupfer die gelbrote Farbe einer Geschützbronze mit 8% bis 9% Zinn, und auch ähnliches Gefüge. Die Grundmasse ist weifslicher, die Krystalle mehr gelbrot als in der Geschützbronze, auch ist die Härte geringer, 3,1, gegen 3,3 für die Kupfer-Zinnlegierung von gleicher Farbe. Eine Legierung von Kupfer mit 3% Silicium gleicht in Farbe und Gefüge der Geschützbronze mit 12% Zinn. Die Härte der Krystalle ist 3,0, die Härte der Zwischensubstanz 3,3. Für Bronze mit 12% Zinn findet man: 3,2 und 3,8.

Mit 5% Silicium erhält man eine vorzüglich politurfähige Legierung von der Farbe und dem Gefüge der Glockenbronze mit 20% Zinn, jedoch viel weniger hart und spröde. Die Härte der Krystalle wurde gleich 3,2 gefunden, die Härte der fast weifsen Zwischensubstanz gleich 3,4, gegen 3,6 und 4,2 für Krystalle und Zwischensubstanz der 20 proz. Glockenbronze. Hampe (Chem. Zeitg. XVI, 726) beschreibt eine Legierung von Kupfer mit 3,47% Silicium als sehr hart, stahlähnlich, wiederum ein Beispiel für die Verwechselung von Festigkeit und geringer Abreibung mit Härte.

Ginge die Ähnlichkeit zwischen Kupfer-Silicium- und Kupfer-Zinnlegierungen in derselben Weise weiter, so müfste der Spiegelbronze Cu_4Sn ein nahezu homogenes weifses Siliciumkupfer Cu_4Si entsprechen. Der Gehalt dieser Legierung an Silicium berechnet sich zu 10%. Siliciumkupfer mit 8% Silicium ist nach Hampe beinahe silberweifs, spröde, zu Pulver zu stofsen. Das 10 proz. Siliciumkupfer von de Haen ist auf dem Bruche zinnweifs, feinkörnig, stark glänzend. Es ist blasig und konnte auch nicht durch vorsichtiges Umschmelzen vollkommen dicht gemacht werden. Liegt hierin, und in der Abwesenheit des glasähnlich muschligen Bruchs eine wesentliche Abweichung von der Bronze Cu_4Sn, so tritt dieselbe doch noch ungleich stärker bei Untersuchung des merkwürdigen Gefüges hervor. Das 10 proz. Siliciumkupfer ist ebenso hart wie Spiegelbronze (4,5), aber bei weitem nicht so spröde. Es läfst sich ohne Schwierigkeit feilen, schleifen, und wird von Ätzmitteln weit stärker angegriffen, als Spiegelbronze. Mit Ammoniak und Chlorammonium erzielt man in 20 Minuten ausreichende Ätzung. Solch ein Präparat zeigt auf rötlichem oder violettlichem Grund weifslichgelbe und dünnere graulichgelbe prismatische Krystalle (Fig. 60), zum gröfsten Teil dünne Stäbchen und Nadeln, an denen

nichts einen Aufbau aus Oktaëdern oder Würfeln andeutet, und dazwischen dickere und kürzere Krystalle von Farbe und Glanz des Graphits, deren Form für regulär, oktaëdrisch, gelten kann. Einzelne der grauen Krystalle erscheinen gestrichelt, als ob sie aus dünnen Stäbchen oder Platten zusammengesetzt wären. Durch Umschmelzen und langsames Erkalten gelang es, die grauen Krystalle von solcher Gröfse zu erhalten, dafs unter dem Mikroskop ihre Härte bestimmt werden konnte. Sie war höher als 6, die der gelben Prismen 4, die Härte der Zwischensubstanz 4,2. An mehreren Stellen waren die grauen Krystalle von einem Hofe grauer Körner umgeben, die auch selbständig, zu Reihen, Häufchen und krystallähnlichen Gebilden zusammengedrängt vorkamen (Fig. 61). Die achtseitigen und achtlappigen Umrisse können auf das tetragonale oder auf das rhombische Krystallsystem zurückgeführt werden; von Formen des regulären Systems liegt das Rhombendodekaëder am nächsten. Mit Salpetersäure wurden diese Gebilde in gleicher Schärfe und stark hervorragend erhalten; diese Beobachtung führte zu dem Versuch, sie, behufs näherer Untersuchung, abzuscheiden. Salpetersäure wirkt auf Pulver von 10 proz. Siliciumkupfer zuerst sehr heftig, alsbald läfst die Wirkung nach und es bleibt ein schwärzlicher glitzernder Rückstand, aus welchem konzentrierte Salpetersäure auch bei Siedhitze nichts auflöst. Er enthält gelatinöse Kieselsäure, graphitähnlich glänzende graue Körnchen und einzelne messinggelbe Blättchen. Die grauen Körner sind spröde und so hart, dafs sie mit Leichtigkeit Glas ritzen. Von Salpetersäure und von Königswasser werden sie nicht angegriffen, auch nicht von Fluorwasserstoff. Bringt man aber zu Körnern, die auf einem gefirnisten Objektträger in einem Tropfen Salpetersäure liegen, ein wenig Fluorwasserstoff oder Fluorammonium, so erfolgt sogleich Gasentwickelung und Auflösung. Alsbald entstehen Oktaëder und Blättchen von $(H_4N)_2SiFl_6$, und auf Zusatz von NaCl erscheinen in reichlicher Menge die charakteristischen hexagonalen Scheibchen und Sterne von Na_2SiFl_6. Hiernach gehören die grauen Krystallgebilde dem von Deville und de Sénarmont beschriebenen krystallisierten Silicium an.

2. Kupfer, Zink und Silicium. Mit dem halben Gewicht Zink zusammengeschmolzen liefert 10 proz. Siliciumkupfer eine weifse, spröde und harte Legierung (H = 4,5), die in gelblichweifser, beinahe

amorpher Grundmasse zahllose grauliche Stäbchen und Spiefse führt, dazwischen einzelne graue Rauten und Dreiecke (H > 6). Der gröfste Teil des Siliciums ist in der Kupfer-Zinklegierung gelöst geblieben, welche ohne dasselbe gelb und nur wenig härter als Kupfer hätte sein müssen. Mit umgekehrtem Verhältnis, 2 T. Zink, 1 T. Siliciumkupfer von 10% Silicium, erhält man eine bläulichgraue, körnig krystallinische Legierung, deren Härte zwischen 3 und 4 schwankt. Sie ist voll von grauen Rauten und Sechsecken, deren Härte über 6 hinausgeht. Diese harten Krystallplättchen sind in der oberen Hälfte des Metallklumpens angehäuft, während sie in den schneller erstarrenden kupferreichen Legierungen in der Metallmasse gleichförmig zerstreut waren. Sind die grauen Krystalle, wie nach Härte, geringem spezifischen Gewicht und chemischem Verhalten anzunehmen, nicht eine Legierung, sondern krystallisiertes Silicium, so liegt eine Abweichung von der Beschreibung vor, die Sénarmont (Ann. de Phys. et Chim. 47, 169) gegeben hat. Die verschobenen Rauten und der Aufbau achtseitiger Plättchen aus parallelen Reihen von Körnern sind mit der Vorstellung von abgeplatteten Oktaëdern und Rhombendodekaëdern schwer in Einklang zu bringen.

3. Siliciumhaltige Bronze. Ein Zusatz von Siliciumkupfer mit 10% Silicium zu Bronze verändert deren Farbe und Gefüge in derselben Weise, wie ein Zusatz von Zinn, während die Härte nur wenig zunimmt. Eine Legierung von Kupfer mit 6% Zinn und 2% Silicium hatte die Farbe und das Gefüge einer Bronze mit 15% Zinn. Dabei war die Härte der Krystalle 3,1, die Härte der Zwischensubstanz 3,3, während die Härteprüfung für 15 proz. Bronze die Ziffern 3,5 und 4,0 ergiebt. Der geringen Härte entsprechend war die Streckbarkeit recht bedeutend. Die Legierung konnte kalt auf das Dreifache der Länge und Breite ausgehämmert werden, ohne tiefergehende Risse zu bekommen.

56. Siliciumhaltige Kupfer-Aluminiumlegierungen, Cowles-Bronze. Von den Gebr. Cowles in die Technik eingeführt, wegen grofser Härte und Festigkeit auch als Stahlbronze bezeichnet. Proben von einigen dieser in mehr als einer Beziehung merkwürdigen Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von reinem Kupfer, Neuhausener Aluminium und Siliciumkupfer von de Haen, in mit Kohle gefütterten Tiegeln dargestellt. Jede der

Proben wurde nach dem ersten Guſs umgeschmolzen. Bei einem Zusatz von 1% Silicium bleibt die hochgelbe Farbe und auch die Härte der Kupfer-Aluminiumlegierungen unverändert. 2% Silicium machen die Farbe einer Legierung mit 8% Aluminium ein wenig unrein, ohne die Härte merklich zu steigern. Das Gefüge erleidet eingreifende Veränderung; an die Stelle der weiter oben beschriebenen dünnen Blättchen sind oktaëdrische Kryställchen getreten, die in gestricktem Gefüge angeordnet sind, ganz wie in Bronze mit 12% Zinn. Anders ist die Wirkung von Silicium auf zehnprozentige Kupfer-Aluminiumlegierung. Ein Zusatz von 2% Silicium macht dieselbe messinggelb, mit einem Stich ins Graue, die Härte steigt in der Grundmasse auf 3,8, in den Krystallen auf 4,5. Mit einem Zusatz von 3% Silicium erhält man eine graugelbe Legierung, die von einem Messer nicht geritzt wird und nur mit Mühe und Aufwand von viel Zeit gefeilt werden kann. Es mag wohl die härteste bekannte Kupferlegierung sein. Ihre Härte liegt zwischen 5 und 6, einzelne Stellen der körnig-krystallinischen Bruchflächen ritzen Feldspath, dabei ist sie ein wenig hämmerbar, wie Bronze mit 15% Zinn. Die Verteilung der Härte ist dieselbe wie in der Legierung mit 2% Silicium, d. h. die Grundmasse ist weniger hart als die Krystalle. Die Härte der ersteren ist 4,2, die Härte der letzteren wechselt von 4,9 bis 5,3. Der beträchtliche Unterschied in Härte und Färbung — die Grundmasse graulich, die Krystalle lichtgelb — läſst das Gefüge schon während des Schleifens hervortreten. Mit voller Deutlichkeit erscheint es nach dem Ätzen mit Ammoniak oder Salpetersäure. Mit Salpetersäure läſst sich so starkes Relief erzielen, daſs sehr wohl an gesonderte chemische Untersuchung der Substanz der Krystalle gedacht werden darf. Ammoniak wirkt langsam, es färbt die Krystalle weiſs, die Grundmasse gelb. Die Abbildung, Fig. 91, welche von dem merkwürdigen Gefüge dieser Legierungen eine Vorstellung geben soll, ist nach einem Präparat der Legierung mit 10% Aluminium und 2% Silicium gezeichnet. Mit 3% Silicium erhält man dieselbe Anordnung von kleinen Rosetten und Kreuzen in rosenkranzähnlich gefügten Polygonen, jedoch, wegen Zurücktretens der Grundmasse, gedrängter und weniger deutlich. Das faserige Gefüge der Legierungen von Kupfer mit 10% und 12% Aluminium wird nirgends sichtbar. Auf den ersten Blick erinnern Schliffe dieser seltsamen Legierungen an

Bronze mit 8—10% Zinn, dabei fällt jedoch sogleich die Anfüllung des polygonalen Netzwerks mit kleinen Krystallgruppen auf, und bald bemerkt man, dafs auch das Netzwerk aus kleinen Krystallen zusammengesetzt ist. Es hält schwer, sich von der Form und Verwachsung dieser Krystalle eine Vorstellung zu machen, nicht minder bleibt man über die chemische Konstitution derselben im Ungewissen. Die Zunahme der Härte bei dem Übergang von 8% Aluminium und 2% Silicium zu 10% Aluminium und 2% Silicium läfst an eine Verbindung von der Zusammensetzung Cu_3Al, mit 12% Aluminium, denken, in welcher ein Teil des Aluminiums durch Silicium ersetzt wäre, ferner macht die Zunahme der harten Krystalle bei Vermehrung des Siliciumgehalts auf 3% eine Verbindung mit höherem Aluminium- und Siliciumgehalt wahrscheinlich. Die Legierung mit 10% Aluminium und 3% Silicium entspricht annähernd der Formel $Cu_{12}Al_3Si$; sie könnte zerfallen in eine härtere Legierung Cu_6AlSi und eine weichere gelbe Legierung Cu_6Al_2, oder in Cu_5AlSi und Cu_7Al_2. Ein Versuch mit einer nach der Formel Cu_5AlSi zusammengesetzten Legierung gab ein Netzwerk von Siliciumkupfer und darin viele Nadeln von krystallisiertem Silicium. Hiernach wurde ein Versuch mit 9% Aluminium und 4,5% Silicium gemacht, der Formel Cu_8Al_2Si entsprechend ($Cu_4 \equiv Al—Si—Al \equiv Cu_4$). Hin und wieder waren Spuren eines Netzwerks und einzelne Nädelchen von krystallisiertem Silicium sichtbar. Die Härte der gleichförmig weifsen Metallmasse war 5,2, so dafs die ungewöhnliche Härte dieser Legierungen nicht durch Abscheidung von Nädelchen oder Körnchen von krystallisiertem Silicium erklärt werden kann, vielmehr auf diese, oder eine ähnlich zusammengesetzte harte Verbindung von Cu, Al und Si zurückgeführt werden mufs.

57. Phosphorbronze und Mangankupfer (Manganbronze). 1. Phosphorbronze hat bereits bei Besprechung der Kupfer-Zinnlegierungen Erwähnung gefunden (Bronze mit 12 und 18% Zinn, s. 38, 5, 41). Sie bietet dem Mikroskopiker wenig Beachtenswertes. Die Scheidung in kupferreiche Krystalle und zinnreiche Zwischensubstanz tritt in derselben Weise und mit denselben Formen auf, wie in reinen Kupfer-Zinnlegierungen, und da auch die Neigung zu Abscheidung sogen. Zinnflecken, bestehen bleibt, wird Phosphorbronze schwerlich neben den Kupfer-Aluminiumlegierungen ihren Platz in der Technik behaupten können. Die mikroskopische Unter-

suchung zeigt kaum anderen Unterschied zwischen Phosphorbronze und reiner Kupfer-Zinnlegierung von demselben Gehalt an Zinn, als etwas lichtere Färbung, und, bei kleinem Phosphorgehalt, etwas geringere Härte der kupferreichen Krystalle, beides wohl im wesentlichen der Abwesenheit von Kupferoxydul und Zinnoxyd zuzuschreiben

2. Zwei gelbe Legierungen, als Manganbronze etikettiert, erwiesen sich als manganfrei, die eine als Bronze, die andere als Messing. Legierungen, durch Zusammenschmelzen von reinem Kupfer mit 30 proz. Mangankupfer aus der Fabrik von de Haen dargestellt, waren nicht gelb. Kupfer gab mit 10% Mangan eine rötliche, mit 20% Mangan eine graue Legierung; das Mangankupfer von de Haen, mit 30% Mangan, war auf dem körnigen Bruch eisengrau, feinkörnigem Gufseisen ähnlich, auf polierter Fläche beinahe zinnweifs.

Alle diese Legierungen wurden durch Ammoniak geätzt, sie zeigten dann ein feines unregelmäfsiges Netzwerk, welches ihnen ein körniges Ansehen gab. In der Legierung mit 10% Mangan messen die Körner 60—90 μ und lassen sich als verzerrte Krystalle von manganhaltigem Kupfer erkennen; in der Legierung mit 20% Mangan sind die Umrisse der Krystalle unkenntlich geworden, die Gröfse der krystallinischen Körner ist auf 40 μ herabgegangen. Recht schöne Bilder erhält man durch Anlassen, das auch auf die Legierung mit 30% Mangan mit gutem Erfolg angewendet werden kann. Dabei erreicht die kupferreiche Grundmasse das Violett 2. Ordnung, wenn die manganreichen Krystallkörner lichtgelb geworden sind. — Die Härte des Kupfers wird durch Mangan nicht sonderlich vermehrt. Mit 10% Mangan war die Härte der Krystalle 3, die Härte der lichteren Grundmasse 3,1; mit 20% Mangan wurde 3,1 und 3,2, mit 30% Mangan eine nahezu gleichförmige Härte von 3,2 erreicht. Dafs Mangan viel weniger härtend wirkt, als Zinn, zeigte sich besonders deutlich an einer Bronze mit 10% Mangan und 5% Zinn, deren Härte, 3,3, die des Mangankupfers mit 30% Mangan übertraf. Diese Legierung zeichnete sich durch feinkörniges, nahezu homogenes Gefüge aus; die rundlichen Körner mafsen 60—70 μ, die weifslichen Fugen zwischen denselben waren sehr fein, stellenweise kaum sichtbar.

Manganmessing, mit 15% Mangan und 20% Zink, zeigte

ähnliches, jedoch gröberes Gefüge; Körner von derselben Gröfse und Form, mit breiteren, graugelben Fugen. Die Körner hatten die Härte von Messing, die Fugen kaum die Härte von Kupfer. Beide Legierungen waren lichter von Farbe als gewöhnliche Bronze und Messing, sie hatten einen entschieden graulichen Farbenton, an nickelhaltige Legierungen erinnernd.

Nickelhaltiges Mangankupfer (Manganin) zeigt dasselbe körnige Gefüge, wie Mangankupfer mit 20—30% Mangan. Durch Walzen und Ziehen wird es feinkörnig, beinahe homogen, wie Flufseisen und behält dies Gefüge auch bei anhaltendem Rotglühen. Es sei noch bemerkt, dafs Mangan bei dem Umschmelzen weniger Schutz gegen Oxydation gewährt, als Phosphor. Es kann, wie bei Aluminiumkupfer, Einlagerung von Oxyd statthaben, welches mit schwärzlicher Farbe auf den Fugen der Krystalle zu Tage kommt.

58. 1. Kupfer und Nickel. Nickelin, Argentan. Nickel hat in seinem Verhalten zu Kupfer Ähnlichkeit mit Mangan. Mit 10% Nickel erhält man eine rötliche Legierung; mit 20—25% Nickel ist die Legierung schmutziggrau, mit 30% Nickel ist sie weifslichgrau. Es ist nicht leicht von Nickelkupfer dichte, blasenfreie und oxydfreie Stücke zu gieifsen. Die Legierung ist noch mehr geneigt, Gase zu absorbieren, als reines Kupfer, sie steigt und spritzt, wie dieses, und wird leicht durch Oxyde, die auf den Fugen zwischen den Krystallen ausgeschieden sind, brüchig. Am besten schmelzt man mit Borax und ebensoviel Natriumkarbonat, dabei mufs, wegen des hohen Schmelzpunktes, starkes Feuer gegeben werden. Argentan schmilzt leichter und läfst sich ohne Steigen und Spritzen gieifsen. Man hat, mit Rücksicht auf den ansehnlichen Zinkgehalt, dieselben Vorsichtsmafsregeln zu nehmen, wie für Messing.

Das Ätzen der nickelhaltigen Legierungen ist mit Ammoniak ohne Schwierigkeit zu bewerkstelligen; es wird dabei das Kupfer und das Zink stärker angegriffen, als das Nickel.

Nickelkupfer hat dasselbe körnigkrystallinische Gefüge, wie Mangankupfer; vielleicht sind die Krystallkörner etwas gröber und eckiger. Hin und wieder waren in Nickelin mit 25% Nickel unvollkommene Kreuze zu erkennen; reihenweise Anordnung wurde nicht bemerkt. Die Krystallkörner haben höheren Gehalt an Nickel

als die Zwischensubstanz, welche letztere auch entschieden rötlich gefärbt ist.

Zusatz von Zink hat nicht dieselbe Wirkung, wie in Mangankupfer. Stets wird das regellose, krystallinisch-körnige Gefüge durch rechtwinklige Dendriten verdrängt, welche in einer Legierung mit 20% Nickel, 25% Zink an Bronze mit 15% Zinn, in einem Neusilber mit 12% Nickel, 30% Zink an Messing mit 20% Zink erinnerten. Die Krystalle sind graulichweifs, ihre Härte ist 3,1 bis 3,2; die Fugen zwischen ihnen, um so schmäler, je mehr Nickel gegen Zink vorherrscht, sind schmutziggelb, von gleicher Härte mit Kupfer.

Durch Hämmern oder Walzen kann das Gefüge feinkörnig gemacht werden, und zwar leichter bei Argentan als bei Nickelkupfer. Ausglühen hat dieselbe Wirkung, wie bei Messing. Zuerst kommt das Netzwerk der Zwischensubstanz wieder zum Vorschein, später zeigt sich Krystallbildung in demselben, und wieder etwas später tritt dieselbe auch in den nickelreichen Körnern auf. In Argentan beginnt die Rekrystallisation bei niedrigerer Temperatur als in Nickelkupfer; dafür wird sie in letzterem bei anhaltendem Glühen besonders deutlich.

2. Kupfer und Kobalt, kobalthaltiges Messing. Kobalt ändert das Gefüge von Kupfer in derselben Weise, wie Mangan und Nickel, hat aber nicht denselben Einfluſs auf die Farbe. Ein Zusatz von 20% Kobalt läſst das Rot des Kupfers fast unverändert bestehen, auch die Härte bleibt dieselbe, während die Biegsamkeit stark vermindert ist. Das feine krystallinisch-körnige Gefüge ist am besten durch Erwärmen mit 50 proz. Schwefelsäure zum Vorschein zu bringen. Man unterscheidet auf geätzten Schliffen ein hellrotes unregelmäſsiges Netzwerk, welches braunrote Felder von 40—60 μ umschlieſst, und in diesen mattgeätzten Feldern kleinere, graue, glänzende Körner (10—15 μ) einer kobaltreichen Legierung.

Ein Zusatz von 3% Kobalt zu Messing mit 30% Zink hat dieselbe Wirkung auf dessen Gefüge, wie 15% Mangan. Das Gefüge ist krystallinisch-körnig geworden, mit einer Korngröſse von 50—70 μ. Sehr abweichend ist das Bild, welches man von Messing mit 5% Kobalt erhält. Farbe und Härte sind unverändert geblieben, die Biegsamkeit ist stark vermindert, das Gefüge in aus-

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

gezeichneter Weise regellos krystallinisch. Auf Schliffen, die mit Schwefelsäure geätzt sind, sieht man, als vorherrschenden Gemengteil, grauliche mattgeätzte eckige Körner und Kreuzchen von 10—30 μ, regellos in einer wenig angegriffenen messinggelben Legierung verstreut. In Steifheit, Festigkeit und Streckbarkeit kommt dies kobalthaltige Messing dem Deltametall nahe, mit welchem es auch die Feinheit des Gefüges gemein hat.

Allen kobalthaltigen Kupferlegierungen kommt die Eigenschaft zu, durch Streichen mit einem Magneten Polarität anzunehmen, die erst bei heller Rotglut verschwindet. Es ist dies eine besondere Eigenschaft des Kobalts, welche dasselbe, im Gegensatz zu Nickel, auf die Legierungen mit Kupfer und Kupfer-Zink überträgt. Der Magnetismus ist noch in Messing mit 3% Kobalt ohne Schwierigkeit nachzuweisen.

4. Eisen und Eisenlegierungen.

59. Eisen. Man nimmt allgemein an, dafs reines Eisen in oktaëdrischen und kubischen Formen krystallisiert und nach Würfelflächen spaltbar ist, jedoch ist beides nicht streng erwiesen. Schmelzung in Tiegeln bringt leicht Verunreinigung durch Silicium in das Metall. Schmelzung von möglichst reinem Eisendraht im Kalktiegel mittels einer möglichst neutralen Knallgasflamme gab ein blasiges Metall von undeutlich rechtwinkliger Krystallisation. Mehrere Vorkommnisse von meteorischem Eisen zeigen die rechtwinklige Krystallisation sehr deutlich, selbst kubische Spaltung (Eisen von Braunau), doch sind die Schlüsse aus diesen Beobachtungen mit einiger Unsicherheit behaftet, wegen Legierung des meteorischen Eisens mit Nickel und wegen Einlagerung von blättrig und prismatisch krystallisierten Phosphiden (Schreibersit) zwischen den Krystallen. Elektrische Schmelzung von elektrolytischem Eisen würde wahrscheinlich zuverlässige Resultate geben können, jedoch nur mit weit gröfseren Hilfsmitteln, als der Mehrzahl der wissenschaftlichen und technischen Laboratorien zur Verfügung stehen.

Eisen, welches eine kleine Quantität Kohlenstoff und Silicium enthält, krystallisiert ohne Zweifel regulär. Eine Krystalldruse aus einer Kanone von schwedischem Graueisen hatte in ihrem oktaëdrischen Gefüge die gröfste Ähnlichkeit mit Krystallskeletten von Chlor-

ammonium. Stücke davon waren in der Kälte hämmerbar, sie enthielten 0,4% gebundenen Kohlenstoff, doch bleibt dahingestellt, wie viel hiervon auf Rechnung von anhängendem, feinkrystallinischem, grauem Eisen zu bringen ist.

Versuche, nach dem von Bessemer angewendeten Verfahren gröfsere Massen von Flufseisen in stark vorgewärmter Giefsform krystallisieren zu lassen, verdienten heutzutage mit möglichst kohlenstoffarmem, mangan- und phosphorfreiem Material wiederholt zu werden. Man könnte davon viel lernen, zumal, was das Verhalten von krystallisiertem Eisen beim Schmieden, bei dem Anlassen und zu Ätzmitteln betrifft. Über Eisen mit höherem Kohlenstoffgehalt siehe weiter unten: Stahl, Graueisen und Weifseisen.

60. Graueisen, graues Roheisen und Gufseisen. Ein wenig hämmerbar, etwa wie Glockenbronze, von grauem, grobkörnigem bis feinkörnigem Bruch, im Stahlmörser und meistens auch mit der Feile leicht zu pulvern. Das Pulver färbt die Hand und das Papier graphitgrau. Schleifen und Polieren geht leicht von statten, doch hält es schwer, von grobkörnigen Varietäten tadellose Schlifflächen zu erhalten. Auf polierten Schliffen sind stets graue und schwärzliche Punkte, Striche und Flecke vorhanden, die nicht zum Verschwinden gebracht werden können. Sie werden teils durch Hohlräume, teils durch weiche Gemengteile verursacht.

Hohlräume sind in grauem Roheisen sehr verbreitet. Gasporen sind in siliciumarmen Varietäten vorherrschend, teils gerundet, teils von unregelmäfsiger Form. Daneben finden sich in allen Varietäten von grauem Roheisen vielgestaltige meist spaltenähnliche Hohlräume anderer Art, die auf polierten Flächen nicht von Graphitstreifen zu unterscheiden sind. Sie können mit Sicherheit durch Rosten zum Vorschein gebracht werden. Zu diesem Ende kann man das auf 150°—200° erhitzte Eisen in verdünnter Salzsäure ablöschen, nach völligem Erkalten mit Wasser, mit Ammoniak und nochmals mit Wasser abspülen. Nach einigen Tagen erscheinen Punkte und Striche von chlorhaltigem Rost, und das Rosten wiederholt sich in vermindertem Mafse nach dem Abschleifen und Polieren. Es tritt am stärksten und am längsten anhaltend in der Nähe gröfserer Anhäufungen von Graphit auf. Die spaltförmigen Hohlräume, in welchen die Säure haften blieb, müssen ungleichmäfsiger Zusammenziehung während des Erkaltens nach

dem Gusse zugeschrieben werden. Sie sind auch die Hauptursache der muschligen und splittrigen Ausbröckelungen, welche Schliffflächen von grobkörnigem Roheisen verunzieren. Als wesentliche Gemengteile des grauen Eisens sind zu verzeichnen: Eisencarbide von verschiedenem Kohlenstoffgehalt, Eisensilicid (Ferrosilicium) und Graphit. Je nach dem Vorherrschen des einen oder anderen dieser Gemengteile wechselt das Gefüge in weiten Grenzen, vom perlitisch körnigen Gefüge des Eisens von Lowmoor und des dunkelgrauen Eisens aus Biscaya-Erz zum splittrigen, breccienähnlichen des glitzernden, kieselreichen (grellen) Roheisens und dem feinkörnigen der besten Sorten von weichem Eisenguſs.

Ungleichmäſsige Verteilung des gebundenen Kohlenstoffs wird durch ungleichförmiges Anlaufen, durch ungleichförmige Ätzung und durch ungleichmäſsige Härte nach dem Glühen und Ablöschen angezeigt. Bis zu rotbräunlicher Farbe angelassen, zeigen feinkörnige Varietäten von Graueisen (Clyde, Sterling Patent, manches Eisen von kleinen Guſsstücken) rechtwinklige Krystalliten, aus violett angelaufenen Sphäroïden und einem gelben oder orangefarbenem Netzwerk zusammengesetzt. Die dunklere Anlauffarbe gehört dem leichter und schneller anlaufenden kohlenstoffreichen Eisen an, und da dieses bei niederer Temperatur schmilzt, als kohlenstoffarmes Eisen, können die Sphäroïde nicht wohl Globuliten, die Stränge des Maschenwerks nicht wohl Mutterlauge sein, obwohl beide im mikroskopischen Bilde diesen Eindruck machen. Ätzung mit schwacher Salpetersäure oder Chromsäure färbt die Sphäroïde dunkel, indessen das Netzwerk stark angegriffen wird. Die lehrreichsten Bilder erhält man durch Ätzung mit Salzsäure. Säure von 1,12 sp. G. kann man 2—3 Minuten lang wirken lassen; stärkere Säure, die sehr klare Bilder liefert, muſs nach 30 Sekunden abgespült, und die Atzung, wenn nötig, wiederholt werden. Die kohlenstoffreichen Gefügeteile bleiben in der Salzsäure weiſs und glänzend, während kohlenstoffarmes Eisen grau und matt wird. Es stellt sich nunmehr heraus, daſs in den meisten Proben von grobkörnigem Graueisen und in vielen Proben von Feinkorneisen, die kohlenstoffarmen Stellen an das Vorkommen von Graphitblättchen gebunden sind (Lowmoor, Biscaya-Eisen), während andere Proben daneben deutlich krystallinisches Gefüge zeigen (Pontypool cold blast, Gartsherrie No. 1, Fig. 103), oder doch Anfänge desselben,

da, wo die Graphitblättchen minder dicht verstreut sind (Schwed. Graueisen aus Dannemoraerz, Graueisen von Blainavon, Fig. 104). Da der Gehalt des Graueisens an gebundenem Kohlenstoff (0,5 bis 1,5%) nicht viel von dem des Stahls abweicht, so war Härtbarkeit und auch ein gewisses Maſs von Schmiedbarkeit zu erwarten. Hierauf gerichtete Versuche zeigten, daſs beide Eigenschaften allem Graueisen zukommen, aber in ungleichem Maſse. Grobkörniges Graueisen (Lowmoor) scheint bei flüchtiger Prüfung nach dem Ablöschen ebenso weich wie zuvor; zerschlägt man eine abgelöschte Probe zu grobem Pulver, so lassen sich hierin harte Körner nachweisen, die in Pulver von nicht abgelöschten Stücken fehlen. Die Schmiedbarkeit ist sehr gering, Ausplattung auf $^1/_3$ der ursprünglichen Dicke ist nur bei beginnender Gelbglut und mit schwerem Hammer zu erreichen. Hat die Probe hierbei nicht zu viele Risse bekommen, so findet man ihre Härtbarkeit vermehrt. Mittelkörniges und feinkörniges Graueisen (Blainavon, Pontypool) läſst sich gleichmäſsiger härten und leichter schmieden, ohne die Biegsamkeit und Elasticität von geschmiedetem Cementstahl zu erreichen, den es oft an Härte übertrifft.

Durch Schmieden wird das Gefüge feinkörnig (vgl. Figg. 104 und 115); nur an denjenigen Stellen, wo zu Anfang Risse entstanden waren, zeigen sich, nach dem Schmieden in zwei oder drei Hitzen, Adern von entkohltem Eisen. Aggregate von oktaëdrischen Krystallen, aus einem Drusenraum in schwedischem Graueisen, erwiesen sich bei gewöhnlicher Temperatur hämmerbar, in Rotglut lieſsen sie sich leicht zu dünnem Blech schmieden, welches gehärtet und zu einer haltbaren Schneide geschliffen werden konnte. Es scheint hiernach, als ob die Beimengung von Graphit das Graueisen unbiegsam machte und unfähig, nach dem Härten Schneide zu halten.

Der Graphit tritt durchgängig in Gestalt dünner Blättchen auf, die mehrere Millimeter lang und breit werden können, bei einer Dicke von 50—100 μ. Seltener kommt staubförmiger Graphit vor; wahrscheinlich hat man auch in diesem Fall mit sehr kleinen Blättchen zu thun. Durchschnitte von gröſseren Graphitblättchen erscheinen meistens gekrümmt. An einer oder an beiden Seiten sieht man einen verwaschenen Saum, welcher bei Prüfung durch Anlassen oder Atzen mit Salzsäure sich als kohlenstoffarmes Eisen erweist. Es handelt sich hier um eine Erscheinung, die den lichten

Höfen entspricht, von denen Mikrolithen und Krystalliten vieler Hochofenschlacken und vieler glasreichen Gesteine umgeben sind. Man könnte annehmen, dafs, hier wie dort, spontane Abscheidung stattgefunden habe, und dafs die trübenden krystallinischen Teilchen in der nächsten Umgebung gröfserer Krystalle von letzteren angezogen und aufgenommen seien. Gegen diese Auffassung ist geltend zu machen, dafs neben einer Mehrzahl von trüben Gläsern mit klaren Höfen noch eine ansehnliche Minderzahl von klaren, durch Eisen gefärbten Gläsern, mit farblosen Höfen bekannt ist.

Mit gröfserer Wahrscheinlichkeit kann zur Erklärung der Höfe das Verhalten übersättigter Lösungen (von Natriumhyposulfit, von Natriumacetat) gegen Krystalle der im Übermafs gelösten Salze herangezogen werden. Leider wissen wir von Lösungen, welche im Zustande von Übersättigung fest geworden sind, sehr wenig. Kohlenstoffreiches Weifseisen kann durch Umschmelzen bei hoher Temperatur in Graueisen umgewandelt werden. Hierbei spielt langsames Erkalten eine untergeordnete Rolle; die Ausscheidung von Graphit scheint durch Aufnahme von Silicium eingeleitet zu werden, da sie durch Zusatz von Ferrosilicium und noch schneller durch Zusatz von Ferroaluminium hervorgerufen werden kann. Das Mikroskop giebt über diesen Vorgang wenig Aufschlufs. Bisweilen sieht man auf Schlifflächen von Graueisen dünne Blättchen als scharfe glänzende Rippen hervorragen, auch sieht man dergleichen glänzende Punkte. Sehr gewöhnlich ist beiderlei auf geätzten Schliffen (Fig. 104), wo die Rippen und Punkte aus matt geätzten Riefen und Grübchen hervorragen. Man ist zunächst versucht, hierbei an Einmengung von hartem Ferrosilicium zu denken, auch an Phosphoreisen, und diesen das Hervorragen und das Glitzern dieser Objekte zuzuschreiben. Als ein gutes Beispiel für gröfsere hervorragende Blättchen mag Graueisen von Lowmoor genannt werden. In Feinkorn-Cupoleisen sind Häufchen von Graphitschuppen eine gewöhnliche Erscheinung. Auf geätzten Schliffen erscheinen sie als Warzen, in kleinen flachen Grübchen liegend, aber auch auf polierten Schliffen können sie als warzenförmige Hervorragungen erscheinen. Sie sind so klein, dafs für genauere Untersuchung 100fache Vergröfserung angewendet werden mufs. Härteprüfung unter dem Mikroskop lehrt, dafs die glitzernden Punkte in diesen Häufchen und in den hervorragenden Rippen des grobkörnigen

Graueisens für Ferrosilicium und Phosphoreisen viel zu weich sind. Ihre Härte bleibt meistens unter 2, niemals erreicht sie 4, die Härte von Eisen. Es bleibt hiernach kaum etwas anderes übrig, als anzunehmen, dafs die geringe Zerreiblichkeit des Graphits denselben befähigt habe, der Abschleifung mehr Widerstand zu leisten, als das benachbarte körnige Eisen. Mikrochemische Untersuchung lehrt, dafs das Eisen der mattgeätzten grauen Höfe kieselhaltig ist; ob in höherem Grade, als die zwischenliegenden, kohlenstoffreichen Stellen, dies bleibt dahingestellt. Als gewifs darf hingestellt werden, dafs die Ausscheidung von Graphit bis zu völliger Erstarrung des Graueisens ihren Fortgang nimmt, da sonst die Entstehung der kohlenstoffarmen Höfe unmöglich sein würde.

Wo Siliciumeisen im mikroskopischen Bilde sichtbar wird (Gartsherrie No. 1, dunkelgraues Dannemora-Eisen), zeigt es sich in Gestalt silberweifser Körner und Schuppen, welche letzteren kleiner sind, als die des Graphits, und verhältnismäfsig dick, so dafs ihre Durchschnitte die Gestalt spitzer Dreiecke oder Kommas haben. Dieses weifse Siliciumeisen, welches übrigens weit besser in 10 proz. Ferrosilicium studiert werden kann, wird von rauchender Salzsäure nicht stark angegriffen. Daneben kommt, wie bereits erwähnt, leicht lösliches Siliciumeisen vor, welches nicht mit besonderen Merkmalen im mikroskopischen Bilde hervortritt.

Phosphoreisen wurde unter den mikroskopischen Formbestandteilen des Graueisens nicht aufgefunden, auch nicht in Proben, die mit starker Salzsäure reichlich Phosphorwasserstoff entwickelten. Zehnprozentiges Ferrosilicium lieferte eine Schlifffläche, die an grobkörniges Graueisen erinnerte. Anlassen lehrte hier nicht viel mehr, als dafs Siliciumeisen eine hohe Temperatur zum Anlaufen erfordert, und weniger lebhafte Farben liefert, als kohlenstoffhaltiges Eisen. Ätzen mit Chromsäure liefs auf niedrigen Kohlenstoffgehalt schliefsen und gab glänzende Keile und Kommas auf mattem, graulichem Grunde. Diese Zeichnung wurde mit starker Salzsäure, die neben Eisen viel Silicium in Lösung brachte, viel deutlicher erhalten. Zusammenlagerung der weifsen Schuppen mit Graphitblättchen wurde mehrfach beobachtet, doch kommen beide auch oft getrennt vor (Fig. 105), durchkreuzen einander bisweilen, derart, dafs der Graphit von Siliciumeisen umhüllt ist.

61. Weifseisen. Spiegeleisen, feinkrystallinisches weifses Roh-

eisen, strahliges und luckiges Floſs, Thomasroheisen. Durch Ähnlichkeit ihres Gefüges und ihrer physischen Eigenschaften schlieſsen sich an: Cementstahl, krystallisierter Schmelzstahl, Ferrochrom und Ferrowolfram.

Allen diesen ist eine spröde, glänzende, fast silberweifse Substanz eigen, die sich durch groſse Härte und ungewöhnlichen Widerstand gegen Oxydation und Ätzung auszeichnet. Die Härte liegt zwischen 5,5 (Cementstahl) und 7,5 (Ferrochrom mit 50% Chrom). Das Anlaufen erfolgt wie bei weichem Eisen, bisweilen bleibt es merklich hinter diesem zurück. In rohem Cementstahl, in Ferrochrom und Ferromangan tritt die harte weifse Substanz in prismatischen Formen auf (Figg. 109, 117), bisweilen mit ausgeprägt mikrolithischem Gefüge. Ein ähnliches Aussehen hat sie in vielen Proben von feinkrystallinischem weifsem Roheisen. In grobkrystallinischem Spiegeleisen ist sie blättrig, nach Fuchs rhomboëdrisch, nach Rammelsberg rhombisch. Mikroskopische Messungen gaben Winkel von 62—65°, an Spaltstücken wurden Winkel von 108—112° und von 140° gemessen, die allenfalls auf Oktaëder gedeutet werden können (einspringender Winkel des Zwillings nach O = 140°). In Ferrowolfram treten unzweifelhaft Krystalle und Krystallgerippe von regulärem Habitus auf, Würfel und Oktaëder, von Feldspathhärte und zinnweifser Farbe.

Die Unhaltbarkeit der von Karsten aufgestellten Ansicht über die Zusammensetzung des Spiegeleisens, wonach dasselbe im wesentlichen nach der Formel Fe_4C zusammengesetzt sein sollte, ist durch Rammelsberg zur Genüge dargethan, und zeigt sich auch bei mikroskopischer Untersuchung in überzeugender Weise.

Das Verhalten der harten weifsen Substanz beim Anlaufen ist so abweichend von dem, was man bei dem Erhitzen von Stahl sieht, daſs die Vermutung nahegelegt wird, es sei hier Verunreinigung mit Phosphor oder Silicium im Spiel. Durch das gleichartige Verhalten der harten Substanz in rohem Cementstahl wird dieser Vermutung der Boden entzogen. Der Rohstoff, bestes Puddel- oder Frischeisen, ist nahezu frei von Schwefel und Phosphor, von Mangan und Silicium enthält er 0,03—0,05%, und der Cementationsprozeſs kann wohl den Gehalt an Kohlenstoff, nicht aber den Gehalt an Mangan, Silicium u. s. w. erhöhen. Es bleibt nichts anderes übrig, als mit Sorby anzunehmen, daſs die harte weifse Substanz im Cement-

stahl ein Carbid, vielleicht ein Gemenge mehrerer isomorpher Carbide des Eisens sei, und im Anschlufs hieran, dafs kohlenstoffreiches Eisen, mit mehr als 2% Kohlenstoff, weniger Neigung zum Anlaufen habe, als Stahl mit 0,5—1,5% Kohlenstoff. Mit dem harten Ferrochrom und Ferromangan ist es anders bestellt, hier tritt das Eisen zurück. In den harten weifsen Stäbchen des Ferrochroms ist der gröfste Teil des Chroms angehäuft, und in 50 proz. Ferromangan enthalten die harten Stäbchen viel mehr Mangan als Eisen.

Spiegeleisen. Um das Gefüge durch Anlauffarben sichtbar zu machen, treibe man die Farbe bis zu einem blassen Rot. Alsdann hat das harte Carbid lichtgelbe Färbung angenommen, während das weichere Metall bereits das Violett der zweiten Ordnung erreicht hat. Kräftigere Zeichnung erhält man durch Ätzen mit Salzsäure von 1,12 sp. Gew., etwa 10 Sekunden lang, und darauffolgendes Anlassen bis zu violettlichem Farbenton, wodurch man weifse Zeichnung auf blauviolettem Grunde erhält, oder durch eingreifende Ätzung bis zum Hervortreten eines starken Reliefs. Als Ätzmittel für Spiegeleisen und die nächstverwandten Eisensorten ist eine Lösung von Eisenchlorid in Salzsäure von 1,12 sp. Gew. zu empfehlen. Man läfst dieselbe von 5 Minuten bis zu einer halben Stunde einwirken, spült mit Salzsäure und danach mit Wasser, worin Dauerpräparate mindestens eine halbe Stunde verbleiben müssen. Handelt es sich neben der Ätzung um fraktionierte mikrochemische Untersuchung, so beginnt man die Ätzung mit Salzsäure, nimmt dieselbe nach etwa 2 Minuten mit einer kleinen Pipette ab, und trägt sie, nachdem durch Erhitzen mit einem Tropfen Salpetersäure Oxydation des gelösten Eisens zu Ferrichlorid herbeigeführt ist, wieder auf. Von fünf zu fünf Minuten nimmt man mit einem Kapillarröhrchen eine Probe und ergänzt das Volumen der Ätzflüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure. Durch Ätzung mit saurer Eisenchloridlösung erhält man starke Kontraste; in zerstreutem Licht schwarzes Relief auf hellgrauem Grund, in gespiegeltem Licht hellglänzendes weifses Relief auf schwarzgrauem Grund.

1. Grofsblättriges Spiegeleisen. Spaltstücke sind leicht zu schleifen und zu polieren. Nachdem sie geätzt sind, sieht man in Reihen gestellte dunkle Tüpfel (4—5 μ), die streifenweise gröber

werden, in ein Maschenwerk von 15—20 μ übergehend. Schwieriger ist es, Stücke senkrecht zur Hauptspaltungsrichtung zu schlagen und zu schleifen. Solche Schliffe zeigen nach dem Ätzen eine aufserordentlich feine und scharfe Zeichnung. Man unterscheidet parallele weifse Streifen von 10—40 μ Breite, nach beiden Seiten durch eine feine Schraffierung (2—3 μ) abschattiert, und zackige dunkle Linien (7 μ breit), die in Abständen von ungefähr 500 μ aufeinander folgen. Die hellen und dunklen Bänder halten oft auf eine Länge von 1 cm ihre Richtung ein, dazwischen durchschneiden sich verschiedene Systeme unter Winkeln von nahezu 30° und 60°. Die dunklen Linien der Schraffierung gehen von den zackigen dunklen Bändern aus, sie stehen bald senkrecht, bald schräg zu den hellen Streifen, bisweilen sind zwei Schraffierungen sichtbar, die einander unter 60° schneiden. Ohne Zweifel hat man Durchschnitte von Krystallplatten vor sich, die der Hauptspaltungsfläche parallel gelagert sind, während die Reihen der Subindividuen senkrecht zu derselben stehen. Dagegen bleibt die Frage offen, was hier eigentlich krystallisiert sein mag, die hellen Streifen oder diejenigen, welche durch das Ätzmittel dunkel gefärbt werden? Ein Blick in das Mikroskop läfst die scharf umrissenen hellen Streifen für Krystalle ansehen, bei weiterem Nachdenken wird jedoch die Annahme von Krystallisation eines harten, kohlenstoffreichen Eisencarbids inmitten von weicherem Eisen, dessen Schmelzpunkt weit höher liegen mufs, recht unwahrscheinlich. Nach Analogie mit Bronze würde man geneigt sein, die harte, leichter schmelzende Substanz als mikrokrystallinische oder amorphe Mutterlauge aufzufassen. Gegen diese Auffassung streitet ihre ausgeprägte Spaltbarkeit. Als möglich stellt sich eine dritte Annahme dar: dafs die geätzten, kohlenstoffärmeren Streifen zuerst zur Krystallisation gelangt seien und dafs die Krystallisation sich ohne Störung in der kohlenstoffreichen Mutterlauge fortgesetzt habe. Wofern man gleiche Krystallform für das harte und weiche Kohlenstoffeisen voraussetzen darf, steht dieser Vorstellung keine ernstliche Schwierigkeit entgegen.

2. Kleinblättriges Holzkohlen-Spiegeleisen. Auf das mikroskopische Bild von Schliffen parallel der Hauptspaltungsfläche pafst die weiter oben gegebene Beschreibung. Schliffe, die nahezu senkrecht zur Hauptspaltungsfläche angefertigt sind, geben sehr schöne,

überraschende Bilder, von denen Fig. 102 eine Vorstellung geben soll. Die harte weifse Substanz erscheint hier vornehmlich in Gestalt langgestreckter Sechsecke, die einander nach Art eines X durchkreuzen, oder zu grofsen Sternen gruppiert sind (Fig. 102). Der spitze Winkel dieser Sechsecke ist meistens nicht scharf ausgebildet, die Messungen ergaben 64—76°. In der Längsrichtung, die spitzen Winkel halbierend, verläuft eine glänzende Mittelrippe, zu beiden Seiten von einer dunklen punktierten Linie eingefafst, von welcher eine ebensolche, zur Mittelrippe senkrecht stehende Schraffierung ausgeht. Ein ähnlicher dunkler Saum fafst auch die Sechsecke ein. Die Mittelrippe giebt Gelegenheit zu leidlich scharfen Winkelmessungen an den X-förmigen Durchkreuzungszwillingen, hier wurden Winkel von 60°—62° gemessen. Für diese Gebilde ist schwerlich eine andere Deutung zu finden als auf Grund der Annahme rhombischer Krystallformen.

3. Feinstrahliges Spiegeleisen, Übergang zum gewöhnlichen weifsen Roheisen. Auf rotangelassenem Schliff gab dasselbe farnkrautähnliche Zeichnung, mit vorwiegend rechtwinkliger Fiederung, gelb, auf braunviolettem Grund, in welchem eine feine Punktierung und Schraffierung angedeutet war. Durch Ätzen kamen noch viele Einzelheiten zum Vorschein, und nach halbstündiger Einwirkung von Eisenchlorid und starker Salzsäure wurde das lehrreiche Relief erhalten, wovon Fig. 100 ein Übersichtsbild und Fig. 101 ein kleines Stück in 60facher Vergröfserung wiedergiebt. Hier zeigt sich auch im mikroskopischen Bilde, dafs die Krystallisation von dem weicheren, leichter löslichen Gemengteil ihren Ausgang genommen hat, und zwar mit regulären Formen. Man sieht mit aller wünschenswerten Deutlichkeit regelmäfsig geformte rechtwinklige Kreuze, mit seitlichen Auswüchsen, die in Spitzen von 60° und 90° endigen. Durchaus ähnliche Dendriten wurden durch schnelle Krystallisation von Caesiumalaun und von Bariumnitrat erhalten, so dafs kaum ein Zweifel an der Existenz eines regulär krystallisierenden Eisencarbids im Spiegeleisen übrig bleibt. Das regulär krystallisierende Carbid ist hier in beträchtlicher Menge in erster Krystallisation abgeschieden. In dem Spiegeleisen 1 und 2, worin es in kleinerer Menge vorkommt, ist es als erste und als dritte Krystallisation zu verzeichnen, zwischen beide fällt die Krystallisation der harten Sechsecke, zuletzt, nach der Umrahmung der Sechsecke mit Tüpfeln

des regulären Carbids ist die harte Grundmasse fest geworden. Indessen ist das Zusammenwirken des regulären und des rhombischen Carbids bei dem Zustandekommen der Sterne und Bänder in diesen Eisensorten noch bei weitem nicht genügend aufgeklärt. Mikrochemische Untersuchung hat bis jetzt keine nennenswerte Abweichung in der Verteilung des Mangans und des Siliciums ergeben.

4. Silicospiegel, mit 10% Silicium und 12% Mangan. Den schön ausgebildeten, rechtwinklig gelappten Krystallgebilden dieser Legierung (Fig. 106) fehlt die feine Tüpfelung und Schraffierung, welche den mikroskopischen Bildern von Spiegeleisen ihr eigentümliches Gepräge giebt. Aufserdem fällt das Vorhandensein von reichlicher Grundmasse und von Graphit auf, wovon recht viel in Blättchen und in unregelmäfsigen Häufchen abgeschieden ist. Auf einem angelassenen Schliff erschienen die gelappten Dendriten dunkler gefärbt, als die Grundmasse, während sie durch Ätzen weifs hervortreten, wie in Spiegeleisen. Salzsäure von 1,12 spez. Gew. bewirkt ziemlich starke Gasentwickelung, ausschliefslich in der Nähe des Graphits. In Lösung fand sich neben viel Eisen wenig Mangan und sehr wenig Silicium. Zusatz von Salpetersäure gab der Ätzung weitere Ausdehnung, doch hielt es schwer, ein kräftiges Relief für die weifsen Dendriten zu erzielen. In der Lösung wurde jetzt viel Mangan neben wenig Silicium gefunden. Durch vorsichtiges Abschleifen der hochgeätzten Dendriten und Auflösen des abgeschliffenen Pulvers in Salpetersäure wurde eine dritte Lösung erhalten, die wenig Mangan und viel Silicium enthielt. Im Einklang hiermit stehen die Ergebnisse der Härteprüfung. Es wurde gefunden: für das leicht lösliche Eisen in unmittelbarer Nähe der Graphitausscheidungen die Härtestufe 4; für die Grundmasse um die weifsen Dendriten 5,7; für die weifsen Dendriten 4,5. Die Graphitblätter durchsetzen nicht allein die Grundmasse, sondern auch die weifsen Krystallgebilde; der Graphit und das ihn umgebende weiche Eisen mufs demnach als erste Krystallisation verzeichnet werden. In zweiter Reihe ist in den weifsen Dendriten Ferrosilicium, mit wenig Kohlenstoff und Mangan zur Krystallisation gelangt, während den in reichlicher Menge übriggebliebenen Carbiden von Eisen und Mangan, mit geringem Gehalt an Silicium, die Rolle einer zusammenhängenden Grundmasse zugefallen ist.

5. Phosphorhaltiges Weifseisen (Thomas-Roheisen). Sehr hart

und fest, schwer zersprengbar, Bruch hellgrau, sehr feinstrahlig. Anlauffarben lichter als von Spiegeleisen. Wird von Säuren wenig angegriffen, ist deshalb mit starker Salzsäure, unter Zusatz von Salpetersäure oder Kaliumchlorat zu ätzen. Die Zeichnung, welche schon unter dem Feinschleifen sichtbar wird, tritt alsdann scharf hervor und kann ohne Schwierigkeit bis 0,3 mm vertieft werden. Die Krystallgerippe gleichen denen von No. 3, sind jedoch feiner, dicht gedrängt und durcheinander geschoben. Das harte Carbid, etwa ebensoviel, als die Krystallgerippe, tritt als Grundmasse auf. Schraffierung ist ebensowenig, wie in 4 vorhanden. Dieses Weifseisen ist stark phosphorhaltig, zumal das harte Carbid; in den weicheren Krystallen kommt neben Phosphor auch Silicium vor. Das Mangan scheint, wie im Spiegeleisen, gleichmäfsig verteilt zu sein. — Für phosphorreiches Eisen ist die Bruchfestigkeit auffallend, welche der Bruchfestigkeit von gehärtetem Stahl nahekommt. Es liegt auf der Hand, dies Verhalten mit dem feinen, verworren krystallinischen Gefüge in Zusammenhang zu bringen, und dies führt zu der Vermutung, dafs die Bruchfestigkeit von Weifseisen durch Abschrecken während des Gusses erheblich gesteigert werden könnte.

6. Halbiertes Weifseisen aus steirischem Spatheisenstein. Feinstrahlig auf dem Bruch, lichtgrau und weifs gemasert. Steht in seinem Gefüge zwischen 3 und 5. Das harte Carbid hat stellenweise blättriges Gefüge, wie im Spiegeleisen, ist auch, wie in diesem, mit Reihen von Tüpfelchen des weichen Carbids gesprenkelt. Daneben finden sich ganz weifse Stäbe und Blätter, wie in 4 und 5, und an anderen Stellen gewinnt das weiche Carbid die Oberhand. Graphit ist nicht aufzufinden, die graue Maserung ist durch örtliches Vorherrschen des weichen Carbids verursacht. In diesem findet sich neben Mangan und etwas Phosphor ziemlich viel Silicium, wovon das harte Carbid nur Spuren enthält, neben viel Mangan und wenig Phosphor. Sprungweise auftretende Ungleichheit der Anlauffarbe des weichen Carbids, dergestalt, dafs inmitten einer Gruppe roter Stäbchen ein oder zwei blaue liegen, deutet auf ungleiche Verteilung des Mangans und Siliciums in demselben.

62. Ferrowolfram, Ferrochrom, Ferromangan, Ferroaluminium. Ferrowolfram schliefst sich durch Einzelheiten des Gefüges dem Spiegeleisen an, während Ferromangan und Ferro-

aluminium mehr Ähnlichkeit mit phosphor- und siliciumhaltigem Weifseisen haben. Ferrochrom schliefst sich dem rohen Cementstahl an.

1. Ferrowolfram von Biermann könnte unter dem Mikroskop mit einer Mittelsorte von Spiegeleisen verwechselt werden. Fast alles, was über das Gefüge des Spiegeleisens 1 gesagt ist, findet auch hier Anwendung. Die Anlauffarbe zeigt wenig Abwechslung und unscharfe Grenzen; das Gefüge kommt erst nach Behandlung mit Säuren deutlich zum Vorschein. Man kann ohne Bedenken Salzsäure von 1,15 spez. Gew., mit kleinen Zusätzen von Salpetersäure oder Kaliumchlorat anwenden. Das meiste Wolfram findet sich neben Eisen und Mangan in dem harten weifsen Gemengteil, das spärlichere weiche Carbid enthält wenig Wolfram neben ziemlich viel Mangan und Silicium.

Ferrowolfram von de Haen, Fabrik List, bei Hannover, mit 50% Wolfram, hat gröberes Gefüge. An mehreren Stellen des Schliffes sind regelmäfsige Gruppen kubischer Krystalle des harten Carbids blofsgelegt, wovon eine in Fig. 108 abgebildet ist. An anderen Stellen sind hartes und weiches Carbid in unentwickelten Krystallanfängen durcheinander gewirrt. Es hat den Anschein, als ob zuerst ein strengflüssiges Ferrowolfram auskrystallisiert wäre, darnach gleichzeitig Ferrowolfram und kohlenstoffarmes Eisen, und zuletzt eine kohlenstoffreiche Legierung von Eisen, Wolfram und Mangan. Salzsäure löst Eisen mit ziemlich viel Silicium, wenig Mangan und sehr wenig Wolfram, die hochgeätzte harte Legierung enthält sehr viel Wolfram, daneben Eisen und viel Mangan. Ob die ansehnliche Härte (6,3) der Legierung von Eisen mit Wolfram eigen ist, oder ob auch hier kohlenstoffreiche harte Carbide vorliegen, bleibt dahingestellt.

2. Ferrochrom ist gleich merkwürdig durch seine Härte und durch sein von Ferrowolfram und von Spiegeleisen abweichendes, dem Stahl sich näherndes Gefüge. Wie im weifsen Roheisen ist ein harter Gemengteil zugegen, der von Ätzmitteln wenig angegriffen wird, und daneben ein weicherer, der Lösungsmitteln viel weniger Widerstand leistet. Während aber im Spiegeleisen überall Wechselbeziehung zwischen hartem und weichem Carbid herrscht, und in phosphorhaltigem Weifseisen und auch noch im Ferrowolfram die reguläre Krystallform des weichen Carbids sich geltend macht, ist

das letztere im Ferrochrom ganz in die Rolle einer Grundmasse oder Zwischensubstanz herabgedrückt. Der Härteunterschied ist so grofs geworden, dafs die Schliffe ohne Ätzung klare mikroskopische Bilder geben (Fig. 109) und Höhenunterschiede aufweisen, die nicht allein sichtbar, sondern auch fühlbar sind. Von regulären Formen war bis jetzt weder in dem harten, noch in dem weichen Gemengteil etwas aufzufinden. Der harte Gemengteil des Ferrochroms bildet ausschliefslich Stäbchen, zu Bündeln und Garben gruppiert, die viel mehr an unvollkommene Salpeterkrystalle, und an Aggregate von Strahlstein in Epidiorit oder Actinolithschiefer erinnern, als an Krystallgebilde regulär krystallisierender Salze oder Mineralien. Die Abgrenzung gegen die weichere Legierung ist im ganzen recht scharf, schärfer als in Ferrowolfram und Spiegeleisen, jedoch kommen in den harten Stäbchen, in der Nähe der Grenzflächen, Einschlüsse der weicheren Legierung vor, die durch stärkeres Anlaufen und stärkere Ätzung auffallen. Sie treten nicht immer als einzelne Tüpfel hervor, oft sind sie staubfein, nur durch matteren Glanz und dunklere Anlauffarbe angezeigt. Am besten sind diese Einzelheiten an einem Ferrochrom von mittlerem Gehalt zu studieren; die Beschreibung und die Abbildung (Fig. 109) ist nach Schliffen eines Ferrochroms mit 17% Chrom entworfen. Ein Ferrochrom von de Haen, mit 50% Chrom, bestand fast ganz aus der harten Legierung, deren Bündel und fächerförmige Büschel durch dünne, lückenhafte Lagen der weicheren Zwischensubstanz verkittet waren. Die Härte dieses Ferrochroms (7,5), vermöge deren es Quarz mit Leichtigkeit ritzt, ist die höchste, welche bis jetzt an Metallen beobachtet wurde. Die Widerstandsfähigkeit dieser Legierung gegen chemische Eingriffe ist ebenfalls ungewöhnlich grofs, etwa der von Platin gleich. Schon für Ferrochrom mit 17% Chrom kann man unbedenklich Königswasser als Ätzmittel anwenden, auf Ferrochrom mit 50% Chrom ohne Schaden Salzsäure von 1,15 spez. Gew. und Kaliumchlorat, womit Ätzung auf 1,5 mm Tiefe erzielt wurde. Dabei macht es einen überraschenden Eindruck, dafs Salzsäure von 1,15 spez. Gew. in den Fugen der harten Bündel lebhafte Gasentwickelung hervorbringt. Dabei wird Eisen, Silicium und Mangan gelöst. Einmal wurde ein wenig Wolfram gefunden, wohl nur Verunreinigung, von Chrom nur Spuren. Die Untersuchung der hochgeätzten harten Legierung wird durch ihre aufserordent-

liche Härte erschwert. Man ist genötigt, statt Achat einen Schmirgelstein anzuwenden, am besten aus Schellack und aus Pulver von möglichst reinem Korund angefertigt.*) Das abgeriebene Metallpulver wird von dem Schleifstein durch Befeuchten mit Salpetersäure und leichtes Überreiben mit dem in Untersuchung befindlichen Schliff abgelöst. Es ist durch anhaltendes Erwärmen mit Königswasser oder durch Aufschliefsen mit Salpeter und Soda in Lösung zu bringen. Gefunden wurde: Eisen, viel Chrom, ein wenig Kohlenstoff und Mangan. Silicium kann nur in geringer Menge zugegen gewesen sein. Der Kohlenstoff ist nicht ganz sicher; trotz sorgfältigen Ausziehens mit Alkohol und Kalilauge könnte ein wenig von dem harzigen Bindemittel des Schmirgelsteins in dem Metallpulver zurückgeblieben sein. Vollkommen sicher nachgewiesen ist die Anhäufung des Chroms in dem harten Gemengteil des Ferrochroms, und dieser Nachweis ist nicht ohne Bedeutung mit Bezug auf die Betrachtungen von Osmond über die Zusammensetzung des Chromstahls, und die Annahme von α- und β-Eisen. Jedenfalls ist der Weg zu eingehender Untersuchung der von ihm im Chromstahl vermuteten harten Verbindung gefunden und es ist zu hoffen, dafs in nicht zu langer Zeit die Zusammensetzung der harten Verbindung ermittelt sein werde. —

3. Ferromangan von Biermann (Fig. 107), mit 35% Mangan, hat ein Gefüge, das zwischen Silicospiegel und Ferrochrom gestellt werden kann. Ferromangan von de Haen, mit 50% Mangan, hat gröberes Gefüge als Ferrochrom mit 50% Chrom, sieht demselben übrigens recht ähnlich. Die chemische Ungleichheit der Gemengteile erreicht in diesem Ferromangan den höchsten Grad; Salzsäure von 1,12 spez. Gew. bewirkt ein Aufbrausen wie auf gewöhnlichem Zink, von stärkerer Salzsäure werden allmählich auch die härteren weifsen Bündel angegriffen, wobei der schon zu Anfang nicht geringe Mangangehalt der Lösung zunimmt, doch läfst selbst rauchende Salzsäure nach 10 Minuten die Durchschnitte der harten Bündel teilweise glatt. Sie haben alsdann ein zerborstenes Ansehen, als ob sie von zahlreichen Längs- und Quersprüngen durchsetzt wären. In Drusenräumen von hochgradigem Ferromangan finden sich öfter kleine prismatische Krystalle, braun- oder purpurfarbig. In Salz-

*) Anl. z. mikrochem. Analyse § 115.

säure gelegt, werden sie unter lebhafter, bald nachlassender Wasserstoffentwickelung weifs, und zeigen feine Riefen, nicht allein parallel zu den Kanten der Prismen, sondern auch in zwei Richtungen, welche die Längsriefen unter spitzen Winkeln schneiden, so dafs die Annahme monokliner Prismen nahegelegt wird. Die Substanz des hochgeätzten Gemengteils von 50 proz. Ferromangan ist sehr reich an Mangan, das Eisen tritt hier gegen Mangan zurück. Mikroskopische Prüfung der Härte ergab für Ferromangan mit 35% Mangan: hochgeätzter Gemengteil 6,3, tiefgeätzter Gemengteil 4,1; für Ferromangan mit 50% Mangan: hochgeätzter Gemengteil 6, tiefgeätzter Gemengteil 3,5.

Die ungleiche Verteilung der Elemente des Ferrochroms und Ferrowolframs läfst die Vorstellung zu, dafs die grofse Härte dieser Legierungen durch das Chrom und Wolfram verursacht werde. Für Ferromangan, in welchem die Krystallisation nicht zu soweit gehender Scheidung führt, ist diese Vorstellung nicht statthaft. Man wird hier zu der Annahme gedrängt, dafs Legierungen von Eisen und Mangan nicht die grofse Härte und chemische Beständigkeit eigen ist, welche nach den Angaben von Prieger dem Ferromangan zugeschrieben wird. Das harte, schwerlösliche Ferromangan ist wahrscheinlich ein Carbid, oder ein Gemenge isomorpher Carbide von Eisen und Mangan, und weiter ist anzunehmen, dafs Mangan und wahrscheinlich auch Chrom und Wolfram durch Aufnahme von Kohlenstoff in noch höherem Mafse in ihren physischen und chemischen Eigenschaften verändert werden, als Eisen. Die auffallende Weichheit des leichtlöslichen Gemengteils im Spiegeleisen und Ferromangan, der gleichwohl Mangan in nicht unbedeutender Menge enthält, ist ein Fingerzeig, der nicht zu übersehen ist. Er weist auf hervorragende Beteiligung des Kohlenstoffs bei der Härtung und läfst vermuten, dafs zwei Affinitäten gegeneinander wirken: starke Affinität des Mangans und manganreichen Eisens für Kohlenstoff und mindestens ebenso starke Affinität des Eisens für Silicium. Ähnliche Betrachtungen liefsen sich hieran anknüpfen in betreff des Ferrowolframs und Ferrochroms, indessen würden dieselben weniger gut durch mikroskopische und mikrochemische Befunde zu begründen sein, überdies ist Osmond bereits auf anderem Wege dahin gelangt, die Existenz einer harten Kohlenstoffverbindung von Eisen und Chrom im Chromstahl als wahrscheinlich hinzustellen. Ebenso soll hier

nur in aller Kürze angedeutet werden, dafs die in diesem Abschnitt zusammengestellten Beobachtungen und die daraus zu ziehenden Folgerungen schwerlich mit der Hypothese eines α- und β-Eisens in Einklang zu bringen sein dürften.

Anhangsweise mögen hier einige Bemerkungen über schwefelhaltiges Eisen und über Ferroaluminium eine Stelle finden.

4. Schwefel härtet kohlenstoffhaltiges Eisen in ähnlicher Weise, wie Mangan und Chrom dies thun, sein Einfluſs nach dieser Richtung scheint sogar erheblich stärker zu sein. Proben, welche durch Zusammenschmelzen von grauem Feinkorneisen mit 10% Schwefeleisen hergestellt wurden, waren weifs, von sehr feinkörnigem Bruch, härter als Feldspath. Ihr Gefüge weicht von dem des Ferrochroms ab, es nähert sich dem Gefüge von feinstrahligem Weifseisen, ist indessen merklich gröber. Nahezu übereinstimmende Ergebnisse wurden durch Zusammenschmelzen von Weifseisen mit Schwefeleisen erhalten. Dabei stellte sich heraus, dafs Stücke von Weifseisen unterhalb ihres Schmelzpunktes imstande sind, Schwefel aus der Schmelze aufzunehmen, wie Kupfer bei Rotglühhitze Zinn aus zinnreicher Bronze aufnimmt. Die Stücke hatten oberflächlich das Gefüge von schwefelhaltigem Eisen angenommen, ohne ihre scharfen Ecken einzubüfsen. Es mag noch angemerkt werden, dafs mit Salzsäure, unter vorsichtigem Zusatz von Salpetersäure, recht starke Hochätzung zu erzielen ist, und dafs die hochgeätzten Stellen zugleich die härteren und arm an Schwefel sind. Letzterer scheint hiernach wesentlich durch Anhäufung des Kohlenstoffs zur Härtung beizutragen. — Zu Beobachtungen an schwefelhaltigem, kohlenstoffarmem Eisen konnten keine Proben beschafft werden.

5. Ferroaluminium könnte nach seiner Farbe, seinem strahligen Bruch und seiner Härte (5,5) zum Weifseisen gestellt werden, wenn nicht sein Gefüge durchaus abweichend wäre. Es gleicht dem Gefüge von Bronze mit 6%—8% Zinn; die einzelnen Kryställchen der rechtwinkligen Dendriten sind rundlich, undeutlich ausgebildet, sie messen 20—40 μ. Die Legierung mit 10% Aluminium kann unbedenklich mit Königswasser geätzt werden. Es entsteht dabei ein starkes silberweifses Relief, auf feinkörnigem, gelblichgrauem Grunde. Graphitblättchen sind nicht zu entdecken; wenn Graphit ausgeschieden ist, so mufs er in der lichtgraulichen Grundmasse versteckt sein. Die Zusammensetzung der harten

weifsen Dendriten mufs dahingestellt bleiben, bis die Isolierung derselben gelungen sein wird.

63. Stahl. Die Abwesenheit von Graphit und die Möglichkeit der Abscheidung eines harten krystallisierten Carbids weisen dem Stahl seine Stelle neben dem Weifseisen an. Letzteres ist denn auch der Rohstoff, von welchem die Darstellung von Frischstahl und Puddelstahl ausgeht.

Wird Werkzeugstahl (Bruchstücke von mittelgrofsen Feilen) ohne Zusatz in geschlossenem Tiegel geschmolzen und langsamer Abkühlung überlassen, so erfolgt ein Metallklumpen, der kaum von der Feile angegriffen wird, und trotz blasenfreier Beschaffenheit unter dem Hammer zerbröckelt. Dies Verhalten erinnert an feinkrystallinisches Weifseisen, und mit diesem hat krystallisierter Werkzeugstahl auch viel in seinem Gefüge gemein. Auf Schliffflächen machen sich glänzende Kreuzrosetten oder ein glänzendes Netzwerk bemerklich, deren Härte zwischen 5 und 6 liegt, während die Härte der Zwischensubstanz unter 4 bleibt, in einem Fall blieb sie sogar unter 3,7. Ausglühen und Ablöschen sind, wie bei Weifseisen, ohne Wirkung. Auch das Verhalten gegen Ätzmittel ist nahezu dasselbe, wie bei Weifseisen; man erhält durch Ätzung mit Salzsäure und Eisenchlorid Bilder wie Fig. 121, an denen, im Vergleich mit Weifseisen, das Überwiegen der weicheren Zwischensubstanz und die minder scharfen Umrisse der harten Gebilde auffallen. Anlassen bis zu dunkelgelber, höchstens bis zu braunvioletter Färbung, liefert ähnliche Bilder, die jedoch in einem Punkte von denen des angelassenen Spiegeleisens wesentlich abweichen: während im Spiegeleisen die harten Gebilde viel weniger Neigung zum Anlaufen hatten, als die weichere Substanz, ist hier das Gegenteil der Fall, die harten Gebilde sind durchweg um eine Stufe der Newton'schen Farbenreihe voraus. Beispielsweise: auf lichtgelben Präparaten der Grund grau, das harte Netzwerk gelb, auf orangefarbigen Präparaten der Grund gelb, das harte Netzwerk rot bis rotviolett.

Dasselbe Verhalten beim Anlassen zeigt roher Cementstahl aus Dannemora-Eisen. Die Härte der beiden Gemengteile ist 5 und 3,5, im ganzen etwas niedriger, als in krystallisiertem Feilenstahl. Das harte Carbid tritt im Cementstahl mit ganz besonderen Formen auf, als Bündel und Garben langer dünner Stäbchen, die oft durch Querteilungen gegliedert sind und nicht selten geknickt

und gegabelt erscheinen (Fig. 117). Die meiste Ähnlichkeit haben diese Gebilde mit den harten Bündeln im Ferrochrom, doch ist der Aufbau aus dünnen Stäbchen im Cementstahl mehr ausgeprägt, und das Vorherrschen des weichen Eisens hält die einzelnen Bündel und Garben des harten Carbids getrennt und läfst dieselben zu voller Entwickelung kommen.

Versuche, durch Schmelzen von Feilenstahl in mit Kohle gefütterten Tiegeln das Carbid des Weifseisens zu erhalten, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Es trat Abscheidung von Graphit ein, und das harte Carbid verschwand zum gröfsten Teil. Im weiteren Verlauf dieser Versuchsreihe stellte sich heraus, dafs ein Gehalt des Eisens an Mangan ein wesentliches Erfordernis für das Zustandekommen des gesuchten Carbids ist. Von den hierher gehörigen Versuchen soll nur einer beschrieben werden, der besonders lehrreich scheint. Feilenstahl wurde mit 10% Holzkohlenspiegeleisen zusammengeschmolzen und nach langsamem Erkalten wurde ein Metallklumpen erhalten, von gleicher Härte mit feinkrystallinischem Weifseisen, und auch von gleicher Sprödigkeit. Zufügung von soviel Eisendraht, dafs der Überschufs von Kohlenstoff in dem Spiegeleisen ausgeglichen wurde, vermehrte die Bruchfestigkeit, während die Härte unvermindert blieb. Auf Schliffflächen zeigte sich ein glänzendes Netzwerk, dessen Fäden dünner und schärfer begrenzt waren, als die Netzfäden in krystallisiertem Feilenstahl. Ihre Härte war 6, die Härte des dazwischen befindlichen Eisens war 3,7. Bei dem Anlassen zeigte dieser krystallisierte manganhaltige Stahl dasselbe Verhalten, wie Spiegeleisen. Die Netzfäden waren noch weifs, wenn das umgebende weiche Eisen bereits strohgelbe Farbe angenommen hatte. Es scheint hiernach, dafs ein Gehalt an Mangan das Eisen befähigt, Carbide von höherem Härtegrade und gröfserer chemischer Stabilität zu bilden, als reinem Eisencarbid eigen ist. Die scharfe Begrenzung der harten Netzfäden weist auf einen grofsen Abstand zwischen den Erstarrungstemperaturen des weichen und des harten Gemengteils, und damit auf hohen Kohlenstoffgehalt des letzteren. Auf den merkwürdigen Manganstahl von Hadfield angewendet, will dies sagen, dafs der hohe Gehalt an Mangan in diesen Legierungen Anhäufung des in mäfsiger Menge vorhandenen Kohlenstoffs in einem harten Carbid veranlafst, das in einem grofsen Überschufs von manganhaltigem

weichen Eisen verteilt ist. Dafs die Sprödigkeit des harten Carbids ohne Einflufs auf die physischen Eigenschaften der Legierung bleibt, ist, wie bei bearbeitetem Stahl, dem eigenartigen feinkörnigen Gefüge zuzuschreiben. Grofse Härte und ungewöhnliche Dehnbarkeit, auf den ersten Blick widerstreitende Eigenschaften, stehen hier unter sich und mit dem Mangangehalt insofern in Zusammenhang, als mit der Steigerung von Kohlenstoffgehalt und Härte des harten Gemengteils, welche durch das Mangan zuwege gebracht wird, Vermehrung der Quantität und der Dehnbarkeit des weichen Gemengteils verbunden ist.

64. Über das Gefüge von bearbeitetem Stahl. 1. Stahl mit mehr als 0,5% Kohlenstoff wird erst durch mechanische Bearbeitung in heller Glühhitze für die Verwendung zu schneidenden Werkzeugen geeignet. Biegsamkeit und Elastizität nehmen in hohem Mafse zu, die Härtbarkeit wird erst durch das Schmieden hervorgerufen. Durch Schmieden können allerdings Gaseinschlüsse und beigemengte Schlacke beseitigt werden, doch hat man hierauf wohl zuviel Gewicht gelegt. Weiter unten, bei Besprechung des Stabeisens, soll gezeigt werden, dafs eine derartige Reinigung unvollständig bleibt. Überdies kommt ihr nicht entfernt soviel Bedeutung zu, wie den übrigen Veränderungen, welche bei dem Schmieden von Rohstahl vor sich gehen. Roher Cementstahl und grobkrystallinischer Schmelzstahl sind nicht hämmerbar, sie besitzen sehr wenig Biegsamkeit und Elastizität, sind nur mit Mühe und viel Zeitaufwand zu feilen und zu schleifen und können weder durch Ausglühen weich gemacht, noch durch Ablöschen gehärtet werden. Schmieden bei beginnender Weifsglut bringt alle genannten Eigenschaften zum Vorschein, unter gleichzeitiger schneller Zerstörung des harten Netzwerks und der harten Stäbchen. Das geschmiedete Metall zeigt nahezu gleichförmige Anlauffarbe und wird von Säuren gleichförmig angegriffen, nur bei sehr vorsichtiger Behandlung während des Ätzens und Anlassens und unter Anwendung von starken Vergröfserungen gelingt es, ein feinkörniges Gefüge (Figg. 120, 123) sichtbar zu machen (Sorby, in „Iron“ 1886, 458).

Während in rohem Cementstahl zweierlei Härte zu unterscheiden war, für die harten Bündel 5, für das weiche Eisen 3,5, ist nunmehr die Härte, soweit dies unter dem Mikroskop verfolgt werden kann, überall gleich 4. Dafs Zerteilung des harten Carbids unter

dem Schmieden stattgefunden hat, ist durch diese Versuche aufser Zweifel gestellt; über die Einzelheiten bei dem Zustandekommen derselben, Zerbröckelung, Schmelzung und Zerdrücken zu Tröpfchen, oder Vermengung, Auflösung und abermalige Abscheidung als winzige Körnchen, geben sie keinen Aufschlufs.

Schmieden bei heller Rotglut (Messingschmelzhitze) erfordert mehr Zeit und auch mehr Vorsicht, weil der Rohstahl bei dieser Temperatur noch Neigung zum Zerbröckeln zeigt. Offenbar wird das spröde Carbid, womit das Eisen durchsetzt ist, bei Rotglühhitze noch nicht biegsam. Man hat hier also eine Substanz vor sich, deren Schmelzpunkt mehrere hundert Grade unter dem Schmelzpunkt des umgebenden kohlenstoffarmen Eisens liegt, die aber ihre Steifheit und Sprödigkeit behält, bei einer Temperatur, die das Eisen in hohem Grade nachgiebig, knetbar, werden läfst. Das sind Bedingungen, welche den Krystallisationsvorgängen in kohlenstoffreichen Legierungen des Eisens einen ganz ungewöhnlichen Verlauf geben können, und schon aus diesem Grunde zu weiterer Nachforschung auffordern.

Die Veränderungen, welche Schmieden bei Rotglühhitze hervorbringt, waren am besten an Cementstahl zu verfolgen. Einmaliges Schmieden mit einem leichten Hammer bringt Zerlegung der harten Bündel nach ihrer längs- und querlaufenden Gliederung zuwege (Fig. 118), die Stücke werden durch dazwischen gedrängtes Eisen auseinander getrieben und ein wenig abgerundet. Die Härte des Eisens ist von 3,5 auf 3,7 gebracht. Zweimaliges Schmieden mit schwerem Hammer zerlegt die Stäbchen in Reihen von stark abgerundeten Klümpchen (Fig. 119), viele derselben sind regellos zerstreut, die Härte der Grundmasse ist auf 3,9 gestiegen, und es macht sich in derselben ein feinkörniges Gefüge bemerklich. Völlige Zerteilung des harten Carbids wird erst in der dritten oder vierten Hitze erreicht; die Härte ist alsdann 4,1—4,2, das Gefüge wie in Fig. 120, weniger feinkörnig, als wenn das Metall in Schweifshitze geschmiedet worden ist.

Krystallisierter Feilenstahl ist schwieriger zu bearbeiten und erfordert mindestens vier Hitzen, um gleichförmiges Gefüge zu erhalten, übrigens ist der Verlauf der Umwandlung ähnlich wie bei Cementstahl (Figg. 122, 123). Anders ist es mit dem manganhaltigen Stahl bestellt, von welchem weiter oben die Rede war.

Derselbe ist bei Rotglühhitze mit einem Hammer von 0,5 kg kaum zu bearbeiten und zeigt nach viermaligem Schmieden, zu Plättchen von weniger als 1 mm Dicke ausgehämmert, noch ansehnliche Reste des harten Netzwerks. Gleichförmiges Gefüge und damit zugleich genügende Biegsamkeit und Härtungsfähigkeit kann nur durch Schmieden in Weifsglut erzielt werden.

Zum Vergleich wurden einige Schmiedeproben von Weifseisen gemacht. Spiegeleisen fängt bei heller Rotglut an, schmiedbar zu werden. Dabei erweist der weichere Gemengteil sich als streckbar, der harte Gemengteil ist ein wenig biegsam geworden, ist aber doch noch recht zerbrechlich (Fig. 110). Durch wiederholtes Schmieden kann man es dahin bringen, dafs auch die getüpfelten Stellen sich zerteilen, so dafs allein die dichten Stäbe des harten Carbids erhalten bleiben, hier und da gebogen, meistens geknickt und zerbrochen, aber nicht ausgeplattet (Fig. 110). Sie vertragen vier Hitzen, ohne erhebliche Abrundung zu zeigen. — Bei Kupferschmelzhitze erweicht Spiegeleisen vollständig zu einer breiigen Masse, die in der Zange plattgedrückt werden kann. In diesem Zustande kann es mit einem schweren Hammer zu dünnem Blech ausgeschlagen werden, in welchem die harten Stäbe nicht mehr zu finden sind. Es hat Mischung stattgefunden, aber nicht Durchdringung und Auflösung. Nach dem Anlassen bis zu bräunlicher Färbung erscheinen Plättchen von 0,3 mm Dicke unter 20facher Vergröfserung geflammt und gebändert, unter 100facher Vergröfserung findet man, dafs überall, wo Vermischung der beiden Gemengteile stattgefunden hat, Schwärme von winzigen stark gefärbten Kryställchen des weicheren Gemengteils entstanden sind. Die meisten dieser Teilchen sind so klein, dafs sie bei 200facher Vergröfserung noch als bräunliche oder violettliche Tüpfelchen auf dem lichtgelb angelaufenen Grund von hartem Carbid erscheinen (Fig. 112). In Plättchen von 2 mm Dicke wurden gut ausgebildete Kreuze und Würfel des weicheren Gemengteils gefunden (Fig. 111). Von Biegsamkeit und Härtungsfähigkeit ist nichts wahrzunehmen, das Metall bleibt spröde und selbsthärtend, wenngleich in minderem Grade, als das Spiegeleisen, von welchem die Probe geschlagen war. — In überraschender Weise zeigte sich die Krystallisationsfähigkeit des weichen Gemengteils an dem phosphorhaltigen Weifseisen (61, 5). Bis zum Abtropfen erhitzt wurde es durch einen leichten Schlag mit

einem schweren Hammer zu dünnem Blech ausgeplattet, und zeigte sich nach dieser Behandlung, bei welcher es schier augenblicklich erstarrt sein mufs, ebenso reichlich und deutlich getüpfelt, wie zuvor, nur waren die Tüpfel etwas kleiner und weniger regelmäfsig angeordnet. Es mag hierbei an das ähnliche Verhalten von Geschützbronze und Glockenbronze erinnert werden.

2. In geschmiedetem Weifseisen bestehen die Tüpfel und Kryställchen aus der weicheren Substanz, der härtere Gemengteil, welcher hier weitaus vorherrscht, tritt als Grundmasse auf. In Stahl, worin kohlenstoffarmes Eisen der vorherrschende Gemengteil ist, hat das entgegengesetzte Verhalten statt: die Umwandlung des Gefüges durch Schmieden läfst eine gleichförmige Mengung zustande kommen, derart, dafs kohlenstoffarmes Eisen die Grundmasse bildet, in welcher sphäroïdische Teilchen des härteren Gemengteils eingeschlossen sind (Figg. 122, 123). Ob diese kleinen Sphäroïde, deren Durchmesser, 10—20 μ, recht nahe mit dem der dünnsten Stäbchen und Netzfäden des Rohstahls übereinstimmt, neugebildete sphärolithische Krystallanfänge sind, oder abgerundete Bruchstücke der harten Stäbchen und Fäden, dürfte schwer zu entscheiden sein, und ist auch von untergeordneter Bedeutung im Vergleich zu der Frage nach dem chemischen Verhalten und der Härte dieser Körperchen. Bei dem Anlassen färben sie sich ein wenig dunkler als das umgebende Metall, ebenso bei dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure. Ein merkliches Hervorragen, das gesonderte chemische Untersuchung gestattet hätte, war bis jetzt auf diesem Wege nicht zu erreichen. Dagegen erhält man ein deutliches Relief bei dem Härten des Stahls, welches durch nicht zu lange fortgesetztes Polieren sichtbar gemacht werden kann. Die hierher gehörigen Thatsachen sind im Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 1891, 261 beschrieben, und dahin gedeutet, dafs die netzähnliche vertiefte Zeichnung durch Ausschleifen des weniger harten Gemengteils hervorgebracht werde. Später hat sich herausgestellt, dafs die fraglichen Figuren durch anhaltendes Schleifen zu völligem Verschwinden gebracht werden, und dafs sie auf eben geschliffenen Bruchflächen von gehärtetem Stahl durch Schleifen und Polieren nicht zum Vorschein gebracht werden können. Sie erscheinen nur auf Flächen die vor dem Härten geebnet und nach dem Härten durch vorsichtige Anwendung von Schleifmitteln gereinigt und poliert

wurden. Es sind Brennfiguren, deren Ähnlichkeit mit Ätzfiguren bereits unter 10 und 35 (Ätzfiguren auf Bronze) besprochen ist. Ihre Entstehung auf geschmiedetem Stahl beweist, dafs bei beginnender Rotglut, der Temperatur, bei welcher lebhafte Oxydation des Stahls beginnt, und bei welcher Werkzeugstahl gehärtet werden kann, in Stahl ein Zellen- oder Fachwerkgefüge vorhanden ist. Dies ist ungefähr die Temperatur, bei welcher nach Tschernoff und Osmond molekuläre Umwandlung im Stahl statthat.

3. Osmond scheint anzunehmen, dafs in gehärtetem Stahl der Kohlenstoff gleichmäfsig verteilt sei. Ebenso Sorby, der indessen von einem sehr feinen Korn spricht, und zugleich angiebt, dafs durch Härten das Korn feiner werde. Stellt man diese Angaben mit der unzweifelhaften Existenz der Brennfiguren zusammen, so kommt man zu der Frage, ob etwa bei Rotglühhitze ein Gefüge im Stahl besteht, das in niedriger Temperatur nicht vorhanden ist. Diese Annahme mufs zurückgewiesen werden, weil auf langsam erkaltetem geschmiedetem Stahl deutliche Ätzfiguren (Figg. 120, 123) hervorgebracht werden können und weil auch gehärteter Stahl schwache Ätzfiguren giebt, die denen des weichen Stahls und den Brennfiguren in den wesentlichen Zügen gleichen. Wahrscheinlicher ist die Annahme, dafs die Brennfiguren durch ein Fachwerkgefüge bedingt sind, welches in ungehärtetem Stahl während des allmählichen Erkaltens gebildet wurde, dafs diese Figuren bei dunkler Rotglut bereits entstanden sind, dafs bei dem stärkeren Glühen, welches für das Härten erforderlich ist, das Gefüge undeutlich wird, und dafs dieser Zustand durch plötzliches Abkühlen fixiert wird. Diese Auffassung schliefst sich der von Sorby aufgestellten Hypothese an, dafs in Glühhitze eine instabile Kohlenstoffverbindung des Eisens gebildet werde, welche durch plötzliches Abkühlen fixiert werden könne. Es ist nicht zu verkennen, dafs die Schwächung der Ätzfiguren durch Härten des Stahls vor dem Atzen und ihr stärkeres Hervortreten, wenn das Versuchsstück, nach dem Enthärten durch Glühen und allmähliches Erkalten, abermals geschliffen und geätzt wird, zu Gunsten der Hypothese von Sorby spricht. Auch die von Osmond beobachtete Wärmeentwickelung (Recalescenz) während langsamen Erkaltens von glühendem Stahl ist mit dieser Auffassung in Einklang zu bringen. Sie kann auf Zerfallen einer Kohlenstoffverbindung des Eisens zurückgeführt werden, die bei hoher Tem-

peratur, unter Absorption von Wärme, gebildet wurde, ebensowohl als auf den Übergang des Eisens in einen allotropen Zustand (β-Eisen). Will man die Veränderungen in den Eigenschaften von kohlenstoffhaltigem Eisen und Legierungen desselben auf Allotropie zurückführen, so mufs man auch für Mangan, Chrom und Wolfram allotrope Zustände annehmen, und würde mit dieser Annahme bei Ferromangan doch nicht den Thatsachen gerecht. — Sorby denkt an Ausscheidung von freiem Kohlenstoff während langsamer Abkühlung, wie im Graueisen; im Stahl ist dieselbe mikroskopisch nicht nachzuweisen. Es liegt nahe, an eine Wanderung des Kohlenstoffs, wie bei dem Vorgang der Cementation, zu denken, so dafs in Glühhitze den kohlenstoffreichen Sphäroïden (Figg. 122, 123) Kohlenstoff entzogen würde, unter Bildung eines harten, wenig stabilen Carbids in ihrer nächsten Umgebung, dessen Stabilität durch Zusatz von Mangan, Chrom und Wolfram vermehrt, durch Zusatz von Silicium vermindert wird. Bei Erniedrigung der Temperatur würde dann durch Zerfallen dieser instabilen Verbindung der vorherige Zustand hergestellt — kohlenstoffarmes Eisen, innig gemengt mit kleinen Sphäroïden von kohlenstoffreichem Eisen. Letztere sind nicht als ein Polycarbid des Eisens anzusehen, wie Karsten seiner Zeit glaubte, sie sind viel weniger reich an Kohlenstoff, als der harte Gemengteil des Spiegeleisens, wahrscheinlich enthalten sie kaum soviel davon, als die harten Stäbchen des rohen Cementstahls. Jedenfalls haben sie höheren Gehalt an Kohlenstoff, als die Grundmasse, dies folgt aus ihrem chemischen Verhalten und aus ihrer gröfseren Steifigkeit, und da sie höchstens ein Drittel der ganzen Metallmasse ausmachen, müssen die harten Körperchen eines Stahls von 1% mittlerem Kohlenstoffgehalt mindestens 2% Kohlenstoff enthalten, mithin, aller Wahrscheinlichkeit nach, selbsthärtend sein. Hierüber können Härteprüfungen nach dem gewöhnlichen Verfahren keinen Aufschlufs geben, auch nicht unter dem Mikroskop. Die Körner des harten Carbids sind hierfür zu klein, sie würden mitsamt dem weichen Eisen fortgeschoben werden. Man mufs in derselben Weise vorgehen, wie bei dem Schleifen, d. h. man mufs mit glatten Kanten sorgfältig gereinigter Stahlstäbe auf glatten Flächen von Flufsspath, Apatit und Feldspath sägen, und zwar unter Wasser, um Zerbröckelung der Mineralien durch Heifsreiben zu vermeiden. Ein viereckiger Stab von Werkzeugstahl wurde mit aller Sorgfalt

ausgeglüht, durch Befeilen, Abschaben, Abreiben mit Apatit, mit Flufsspath, und Abbürsten unter Wasser gereinigt. Er ritzte Flufsspath, wurde dagegen von Apatit stark geritzt und besafs demnach eine Härte von höchstens 4,5. Nichtsdestoweniger konnten mit den Kanten dieses Stabes in mehrere, nicht verwitterte Apatitkrystalle verschiedener Herkunft (Norwegen, New-York, Canada) Furchen von 0,5—1,0 mm Tiefe eingesägt werden, unter beträchtlicher Abschleifung des Metalles. Feldspath wurde nicht angegriffen. Dieser möglichst vollständig enthärtete Stahl mufs demnach einen Gemengteil enthalten, dessen Härte zwischen 5 und 6 liegt. Ein Eisendraht (Martineisen) von 4 mm Dicke, platt geschmiedet und sorgfältig ausgeglüht, wurde von Flufsspath geritzt. Als Säge gehandhabt, griff er Flufsspath an, aber nicht Apatit. Also auch hier ein härterer Gemengteil, dessen Härtegrad hinter dem der harten Körperchen im Werkzeugstahl zurückbleibt. Man darf hieraus nicht folgern, dafs zwei verschiedene Carbide vorliegen, viel wahrscheinlicher ist es, dafs alle die beschriebenen harten Eisenlegierungen, von Härte 4,5—7,5, Gemenge von mehr als zwei Kohlenstoffverbindungen sind, nach Art der harten Kupfer-Zinn- und Kupfer-Siliciumlegierungen. Es ist wohl zweckmäfsig, an dieser Stelle darauf zu weisen, dafs in Bronze das Zinn sich in derselben Weise verteilt, wie der Kohlenstoff im Stahl und Weifseisen, dafs mit zunehmendem mittleren Zinngehalt die Härte der zinnarmen Krystalle zunimmt, aber in geringerem Mafse, als die Härte der Mutterlauge oder Zwischensubstanz, in welcher sich das Zinn anhäuft. Wie dort Krystalle zinnarmer Legierungen von veränderlicher, von dem mittleren Zinngehalt und von der Art der Erkaltung abhängiger Zusammensetzung aus zinnreicher Mutterlauge abgeschieden werden, mufs im Stahl zuerst kohlenstoffarmes Metall auskrystallisieren, bei nicht zu hohem mittleren Kohlenstoffgehalt und langsamer Erkaltung der Metallmasse, nahezu reines Eisen. Dieser Vorgang hat Anhäufung des Kohlenstoffs, und damit zugleich Erniedrigung des Schmelzpunktes der Mutterlauge zur Folge, die hier, im Gegensatz zu den Schmelzungs- und Krystallisationsvorgängen in Bronze, nicht notwendig dünnflüssig sein mufs, sondern sich, mit den Krystallen, in weichem, schmiedewarmem oder schweifswarmem Zustande befinden kann. Mit zunehmender Anhäufung des Kohlenstoffs in der Zwischensubstanz wird das krystallinische Metall in

hoher Temperatur breiig werden, die Krystalle weich, die Zwischensubstanz dünnflüssig. Wie hoch der Kohlenstoffgehalt der letzten Anteile von Mutterlauge oder Zwischensubstanz ausfallen soll, wird bei langsamer Erkaltung hauptsächlich von dem Eintreten oder Ausbleiben von Graphitausscheidung abhängen, und somit von der Beimengung von Substanzen, die hierauf Einfluſs haben, wie Silicium und Mangan. — Was hier auf einem langen Umwege, und zum Teil vermutungsweise dargelegt ist, wird an den harten Legierungen des Kupfers durch die Farbenunterschiede der Legierungen von verschiedenem Gehalt an Zinn oder Silicium in überzeugendster Weise und fast auf den ersten Blick ersichtlich. Für die Vergleichung mit Stahl ist es in höchstem Maſse zu bedauern, daſs unter den vielen Abarten von Bronze nicht eine zu finden ist, welche die Eigenschaft der Härtbarkeit mit Stahl gemein hat.

Man muſs sich mit einer unvollständigen Analogie zufrieden geben, die immerhin recht lehrreich ist. Die Härte und Sprödigkeit von geschmiedeter Bronze wird durch Glühen erhöht, und diese Erscheinung läſst sich auf Wanderung des Zinns aus der leicht schmelzbaren Zwischensubstanz in die weicheren strengflüssigen Krystalle zurückführen (40, 1).

Soweit ist der Vorgang derselben Art, wie er in der soeben entwickelten Theorie für die Härtung des Stahls vorausgesetzt wurde. Die Abweichung liegt in dem Umstand, daſs in Bronze die gleichmäſsigere Verteilung des Zinns, welche durch das Glühen herbeigeführt wurde, bei dem Erkalten bestehen bleibt, während die Ausgleichung des Kohlenstoffgehalts in glühendem Stahl durch langsame Abkühlung rückgängig gemacht wird, dagegen durch plötzliche Abkühlung, welche auf das Gefüge und die übrigen Eigenschaften von Bronze wenig Einfluſs hat, fixiert werden kann.

65. Manganstahl. Zwei Proben von Manganstahl, Draht von 4 mm Dicke, von Hadfield erhalten, ohne Angabe des Gehaltes an Mangan und Kohlenstoff. Dieselben lieſsen sich kalt und heiſs hämmern, konnten mit dem Kaltmeiſsel bearbeitet werden und brachen erst, nachdem mehr als $^2/_3$ der Dicke durchhauen war. Dabei wurde der Meiſsel stark abgestumpft, und die scharfen Ecken des feinkörnigen Bruches ritzten Apatit. Durch Gegenprobe mit Feldspath wurde die Härte des Metalls auf 5,5 festgestellt. Die Feile griff träge an, ward bald stumpf, machte aber ebenso tiefe Furchen,

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

wie auf Glockenbronze. Dies Verhalten führte auf die Voraussetzung harter Teilchen in einer weicheren Grundmasse. Auf polierten Schliffen ist kein Anzeichen einer derartigen Zusammensetzung wahrzunehmen, ebenso geben Anlauffarben wenig Aufschluſs, sie lassen nur ein feinkörniges Gefüge (3—7 μ) sichtbar werden. Ätzung mit verdünnter Salpetersäure bewirkt festhaftende Schwärzung, mindestens ebenso dunkel, wie auf Stahl mit 1% Kohlenstoff. Verdünntes Königswasser legt ein körnig-faseriges Gefüge bloſs. Die ziemlich groben Stränge, welche auch durch Anlassen bis zum Rot 1. Ordnung sichtbar gemacht werden können, sind durch weichere Grundmasse (H. = 4,5) getrennt und durch querlaufende Einschaltungen derselben Masse in Reihen von annähernd quadratischen Körperchen zerlegt, die wiederum aus jenen Körnchen (3—5 μ) zusammengesetzt sind, von welchen bereits die Rede war. Es ist einige Sorgfalt und Geduld vonnöten, um dies Gefüge mit genügender Deutlichkeit zu Gesicht zu bekommen. Glühen macht dasselbe undeutlich; durch Hellrotglühen und Abschrecken wird es feiner, ohne an Deutlichkeit zu verlieren. Dies sind Einzelheiten, welche an Bronze erinnern, welche, ebenso wie Manganstahl, durch Glühen Einbuſse an Streckbarkeit erleidet.

66. Chromstahl. Das Gefüge von Chromstahl aus der Fabrik von Hadfied ist von Osmond untersucht und beschrieben (in: Hadfield, On Alloys of Iron and Chromium, Journ. of the Iron and Steel Institute, 1892).

Zwei Proben von Chromstahl, aus der Fabrik von Ed. Dörremberg Söhne, die eine mit 3,5, die andere mit 7% Chrom, zeigten nach dem Ätzen mit Königswasser und auch nach Anlassen bis zu dunkelgelber Farbe, weiſse, vielfach gestauchte und geknickte kurze Fäden auf dunklem Grund. Das Ansehen dieser Schliffe kam recht gut mit der Beschreibung und Abbildung überein, welche Osmond von einem Chromstahl mit 5% Chrom gegeben hat. Nach Härte und chemischem Verhalten sind diese Fäden neben die harten Stäbchen des weiter oben beschriebenen Ferrochroms mit 17% Chrom (62, 2) zu stellen. Ihre Maſse sind viel kleiner, immerhin auffallend groſs im Hinblick auf den auſserordentlich feinkörnigen Bruch. In dem Muster mit 3,5% Chrom sind sie 4—6 μ dick, 30—50 μ lang; in dem Muster mit 7% Chrom sind sie etwa zweimal so lang und dreimal so dick. Abschrecken bei Hellrotglut

bewirkt Härtung der Grundmasse, ohne wesentliche Änderung des Gefüges. Schmieden in Rotglühhitze fördert sehr langsam; es macht das Gefüge scheinbar gröber, ohne wesentliche Änderung in demselben hervorzubringen. In Stücken, welche der Weifsglühhitze (nach Osmond 1320° C.) ausgesetzt waren, fehlt die durchgehende ätzbare Grundmasse, an ihrer Stelle finden sich rundliche Flecke (20—40 μ) auf weifslichem, von Königswasser wenig angegriffenem Grund, und in letzterem ist ein feines polygonales Netzwerk eingeätzt, von welchem auch Osmond spricht. Es hat den Anschein, als ob die weichere Grundmasse geschmolzen und zum gröfsten Teil den weifsen Fäden einverleibt worden wäre, welche dabei in halbflüssigen Zustand versetzt wurden. Dafs weifsglühende Stücke von Chromstahl in hohem Grade erweicht sind, zeigt sich bei dem Versuch sie zu schmieden. So schwierig dies ist bei heller Rotglut, so überraschend leicht ist es, wenn die Weifsglut erreicht ist. Ein mäfsiger Hammerschlag verwandelt ein fingerdickes Stück in dünnes Blech, wobei ein Teil des Metalls zu Tropfen verspritzt wird.

Wird solches Blech geschliffen und geätzt, so zeigt es stellenweise das soeben erwähnte polygonale Netzwerk, an anderen Stellen nur dunkle rundliche Flecken auf gleichförmig hellem Grunde. Rotglühhitze veranlafst das Entstehen eines feinen Korns (3—5 μ) in dem hellen Grunde und in den Flecken, welches deutlicher nach dem Härten hervortritt, während das feine Netzwerk verwischt wird. Ob bei diesen Vorgängen Krystallisation im Spiel ist, läfst sich aus den vorliegenden Beobachtungen nicht ableiten; jedenfalls zeigt Chromstahl und der ihm ähnliche manganhaltige Stahl so viele Abweichungen von gewöhnlichem Stahl, dafs eingehende Untersuchung sicherlich lohnend sein wird. Zunächst mufs die Zusammensetzung der harten, schwerlöslichen Körperchen im Chromstahl und Ferrochrom ermittelt werden. Osmond nimmt im Chromstahl eine Verbindung von Eisen, Chrom und Kohlenstoff an, ohne weitere Begründung dieser Annahme. Chromstahl mit mehr als 2% Chrom kann so tief geätzt werden, dafs die Anhäufung des Chroms in den weifsen Mikrolithen auf mikrochemischem Wege leicht nachzuweisen war, und gegründete Aussicht vorhanden ist, diese Mikrolithen aus Chromstahl mit 5% und 7% Chrom zu isolieren.

67. Weiches Eisen. Das Gefüge von Bessemer- und

Siemens-Martineisen ist so vielfach beschrieben und abgebildet worden, dafs hier nur einzelne Aufzeichnungen Platz finden sollen.

In Bessemereisen von französischen und belgischen Schienen wurde unvollkommenes Fachwerk gefunden, wie in geschmiedetem Stahl. Kesselblech und Schiffsblech von Martineisen sowie Siemenseisen von Landore Works hatte sehr gleichförmiges feinkörniges Gefüge (5—8 μ). Dasselbe gilt von weichem Façonguís. Ein Muster aus dem Asthöwer'schen Werk war unter dem Mikroskop kaum von gutem Martineisen zu unterscheiden, liefs sich auch, kalt, wie heifs, gut schmieden. — Gufsstücke von Bessemer- und Martineisen konnten nicht untersucht werden, es fehlte an Material und noch mehr an den erforderlichen mechanischen Hilfsmitteln. Ohne Zweifel würde mikroskopische Untersuchung von Gufsstücken, die unter verschiedenen Bedingungen erstarrt waren, und von zugehörigen Schmiedeproben, in derselben Weise durchgeführt, wie dieses für Bronze und Messing (39, 40; 49) geschehen ist, von hohem Interesse gewesen sein.

Schmieden und Walzen bringt in Bessemer- und Martineisen kein sehniges Gefüge hervor. Diese Abweichung von dem Verhalten des Schweifseisens, welche Ledebur eingehend besprochen hat, wird noch immer von Praktikern als ein Übelstand des Schmelzeisens hervorgehoben. Es liegt dem die Vorstellung zu Grunde, dafs sehniges Gefüge besonders guten Eisensorten eigen sei, und diese Vorstellung hat eine gewisse Berechtigung, soweit es sich um Schweifseisen handelt, aber auch nur für dieses, und durchaus nicht in dem Sinne, dafs man sagen dürfte, sehniges Eisen sei körnigem Eisen stets vorzuziehen.

Puddeleisen von alten Schienen zeigte grobsehniges, Kesselblech von Puddeleisen zeigte sehnig-blättriges Gefüge. Die Stränge des sehnigen Metalls sind aus kleinen Körnern (6—10 μ) zusammengesetzt. Als zweiter Gemengteil, streifenweise oder lagenweise mit dem sehnigen Metall abwechselnd, finden sich Striemen und Butzen von grobkörnigem, deutlich krystallinischem Eisen. Als dritter Gemengteil ist schwarze, halb entglaste Schlacke zu nennen. Sie bildet im grobkörnigen Eisen unregelmäfsige zackige Flecke, im sehnigen Eisen reichlicher eingestreute linsenförmige, oft an den Spitzen ausgefranste Schlieren. Schwache Ätzmittel dringen in der

nächsten Umgebung dieser »Schlieren«, und an den Grenzen von sehnigem und körnigem Eisen am tiefsten ein.

In dünnerem Blech von Puddeleisen (Bandeisen von 2,5 mm Dicke) war das sehnige Gefüge vorherrschend; etwa 25% mochte körniges Eisen sein und 25% entfiel auf Schlacke, oder war mit Schlacke zu einem körnig-faserigen Gemenge zusammengeknetet (Fig. 116).

Schweifseisen bester Sorte (Stabeisen für kleine Nägel und Schlosserarbeit) zeigte sich fast ausschliefslich aus sehnigem Eisen und Schlacke zusammengesetzt, ein flaseriges Gemenge von weichem Eisen und eisenreichem Glas. Ohne Zweifel ist durch diese Verunreinigung nicht allein die Entstehung des sehnigen Gefüges bedingt (ganz ähnlich wirken Zinnflecken in Bronze, die ausgewalzt wird), sondern auch die Bevorzugung dieses Eisens für Schmiedearbeiten, vor dem festeren und weniger zum Rosten geneigten Schmelzeisen. Das eingeschlossene Glas wirkt bei dem Schweifsen als Flufs- oder Lötmittel und erleichtert das Schmieden, weil es in mäfsiger Glühhitze zu einer zähen Flüssigkeit erweicht, die in dem ebenfalls erweichenden Eisen verteilt, dessen Streckbarkeit und Biegsamkeit vermehrt. Nach dem Erkalten erhöht es die Steifigkeit in einer für viele Anwendungen erwünschten Weise.

Von Auspressen der im sehnigen Eisen eingeschlossenen Schlacke unter dem Schmieden ist wenig zu bemerken. Auf dem Längsschnitt eines kleinen Nagels sieht man mit den Fasern des Eisens auch die Schlackeneinschlüsse am Ansatz des Nagelkopfs umbiegen und sich mit welligen Stauchungen in diesem ausbreiten, ohne dafs Anhäufung der Schlacke am Rande des Nagelkopfes wahrzunehmen wäre (Fig. 116, b).

Die eingeschlossene Schlacke vermindert die Bruchfestigkeit des Schweifseisens und verursacht das eigentümliche ausgefranste, hakige Aussehen der Bruchflächen, welches, unrichtiger Weise, als charakteristisch für weiches Eisen hingestellt wird. Die langgestreckten Schlackeneinschlüsse brechen bei Dehnung durch Ziehen oder Biegen weit eher als das Eisen, und dieses zieht sich zu ungleich verteilten und verschieden gestalteten Fäden aus. Man kann die Einzelheiten dieses Vorganges recht gut an einem Stück Stabeisen von 1,5 cm Dicke beobachten, welches zwischen dünnere Bleche von Flufseisen mit 50 proz. Münzsilber verlötet ist. Wird das Paket zu einem

Hufeisen geschlagen, so zeigt das Schweifseisen zahlreiche querlaufende Risse, die meistens zwischen benachbarten Schlackeneinschlüssen verlaufen und diesen eine Strecke weit in der Längsrichtung folgen. Hatte man das Paket genietet, statt zu löten, so findet an der konvexen Seite der Biegung auch Abspaltung statt, und zwar derart, dafs ein querlaufender Rifs da umbiegt, wo er einer Reihe hintereinander liegender Einschlüsse folgen konnte. Man sieht dies alles sehr gut, und auch die Zerfaserung des zerrissenen Eisens, wenn das glattgefeilte Hufeisen einer schnellen Ätzung mit Salpetersäure unterzogen wird, in derselben Weise, wie man Meteoreisen zu ätzen pflegt.

68. Veränderung des Gefüges von Eisen und Stahl durch mechanische Bearbeitung und durch Glühhitze.

1. Die Bearbeitung unter dem Hammer oder im Walzwerk hat Abplattung und Streckung der Krystalle zur Folge. Wieweit dieselbe bei Eisenkrystallen gehen kann, ist nicht ermittelt. An mikroskopischen Krystallen wurde bei Auswalzen in gewöhnlicher Temperatur 100fache, bei Schmieden in Glühhitze 200fache Flächenvergrösserung beobachtet, ohne dafs Zerfallen eintrat.

Stets entziehen sich kleine Krystalle der Formveränderung, indem sie dem Druck ausweichen. Solchen wenig veränderten Krystallen kommt eine grofse Bedeutung zu für die Veränderung des Gefüges durch anhaltendes Glühen. Auf geätzten Stücken von kalt gewalztem Blech und auf Längsschnitten von Draht sieht man solche Überbleibsel in beträchtlicher Anzahl. Auf Blech sind sie meistens abgeplattet, in der Hauptstreckungsrichtung verzerrt, bisweilen auch gefältelt oder quer zerrissen. In Draht erscheinen sie stabförmig, parallel der Länge des Drahts gestreckt, in feinkörnigem Metall eingeschlossen. Heifs gewalztes oder geschmiedetes Eisen führt viel weniger erkennbare Überbleibsel von Krystallen, und vermöge der Knetbarkeit des glühenden Eisens müssen innere Spannungen hier ausbleiben.

Ledebur spricht von Zerfallen der gestreckten Krystalle, zu denen er auch die Fäden des sehnigen Eisens rechnet. Das Zerfallen kann Folge von Krystallisationsvorgängen sein, es kann auf Zerreifsungen während der Streckung beruhen, endlich kann es durch Erschütterungen während des Gebrauchs herbeigeführt werden. Von den Veränderungen, welche durch Rekrystallisation des Eisens her-

vorgebracht werden, soll weiter unten gehandelt werden. Zerreifsungen, welche der Streckung während der mechanischen Bearbeitung zugeschrieben werden müssen, sind nicht selten. Bei dem Drahtziehen mufs die Mehrzahl der Krystalle davon betroffen werden, deren gröfste Ausdehnung nicht annähernd der Zugrichtung parallel ist.

Das Zerfallen durch Erschütterung steht in naher Beziehung zu dem vielbesprochenen Brüchigwerden des Eisens im Gebrauch, wobei dasselbe krystallinisches Gefüge annehmen soll. Unter 70 Beobachtungen an Eisenblech, das bis zum Reifsen und Abschilfern gehämmert wurde, und an gesprungenen Pianoseiten ist nicht eine, die für diese Veränderung des Gefüges spricht. In der kleineren Hälfte der Fälle waren an den Bruch- oder Schilferungsflächen Spuren von Schlacke oder Oxyd, von Gaseinschlüssen oder oberflächlichen Rissen zu finden. In 6 Fällen zeigten sich auf den Bruchflächen glitzernde Fleckchen, die für Krystallflächen oder Spaltungsflächen gelten konnten. Niemals zeigte sich in der Nähe des Bruches ein ausgeprägtes krystallinisches Gefüge, und es würde doch eine willkürliche Annahme sein, dafs nur da, wo der Bruch erfolgte, die Erschütterung zur Bildung von ein paar vereinzelten Krystallen geführt haben sollte. Dagegen zeigten mehrere der gesprungenen Saiten auffällige Vergröberung des Korns in der Mitte der Bruchflächen. Diese Erscheinung steht sicherlich in Zusammenhang mit der geringen Festigkeit, die man oft im Innern von Drähten findet. Hämmert man hartgezogenen Draht, so bekommt er gewöhnlich längslaufende Risse und zerfällt nicht selten in zwei getrennte Hälften. Dies hat auch noch statt, wenn er vorher durch Befeilen abgeflacht wurde, um die harte Ober- und Unterfläche zu beseitigen. In Übereinstimmung mit diesem Verhalten wird ein platt gefeiltes Stück Draht von Salpetersäure in der Mitte stärker angegriffen, als an den Rändern und erhält in der Mitte unregelmäfsige, längslaufende Riefen, welche ein grobfaseriges Gefüge andeuten. Hier liegt es auf der Hand, dafs kleine Verletzungen oder geringfügige Fehlstellen der dichten und zugleich stark gespannten Oberfläche eine unverhältnismäfsige Verringerung der Festigkeit nach sich ziehen müssen. Dafs ähnliche Ungleichheit des Gefüges in gewalztem Eisen vorkommt, ist unschwer durch Ätzversuche auf Querschnitten von dicken Blechen nachzuweisen, und zeigt sich in

auffallender Weise an solchen Sägeblättern, die, wie der Zimmermann sich ausdrückt, doppelte (gespaltene) Zähne haben. Dieselbe Erscheinung kommt auch an nichtmetallischen Gegenständen vor, bei denen von Krystallisation durchaus nicht die Rede sein kann, so an gepreſster Pappe, die auf halber Dicke ein Maximum von Spaltbarkeit hat, und in besonders auffallender Weise an thönernen Wand- und Ofenplatten, die durch Trockenpressen hergestellt wurden. Hier bewirkt ein einzelner Stoſs der Schraubenpresse Zusammendrückung des Thonpulvers zu einer festen Platte, ein zweiter Stoſs bewirkt gewöhnlich Zerfallen derselben in zwei Platten von der halben Dicke. In diesem letzten Fall dürfte die Ursache des Zerfallens vor allem in der Anhäufung und Zusammenpressung der eingeschlossenen Luft zu suchen sein, bei Metallen teils in Uberschiebung der stärker gedrückten Oberfläche, teils in höherer Temperatur des Inneren. Heiſswalzen und Heiſsschmieden gewähren denn auch keine sichere Abhilfe; es ist bekannt, daſs dicke Stücke durch Heiſsschmieden im Innern unganz werden können, wenn dieses heiſser ist, als die Oberfläche.

Daſs grobkrystallinisches Gefüge Eisen brüchig macht, ist durch viele Beobachtungen in überzeugender Weise dargethan. Hier möge ein Versuch von Bessemer Erwähnung finden, welcher durch sehr langsame Erkaltung von phosphorhaltigem Fluſseisen eine Metallmasse erhielt, von welcher mit einem schweren Hammer groſse Stücke heruntergeschlagen werden konnten, mit Krystallflächen von mehreren Centimetern auf dem Bruche. Es ist unter diesen Umständen nicht zu verwundern, wenn Eisen, welches nach längerer Beanspruchung seiner Bruchfestigkeit unerwartet bricht, auf den Bruchflächen krystallinische Beschaffenheit zeigt. Spaltungsflächen von Krystallen, denen von Haus aus ein Minimum von Kohäsion zukommt, können ebenso gut Anlaſs zu Brüchen geben, wie plattgedrückte Gaseinschlüsse, welche den Zusammenhang der Metallmasse streckenweise unterbrechen. Nur darf man nicht ohne weiteres annehmen, das Eisen habe die krystallinische Beschaffenheit zur Zeit der Ablieferung nicht gehabt, habe sie erst später, während des Gebrauchs und infolge desselben erhalten. Man würde mit dieser Annahme auf den primitiven Standpunkt der Gärtner geraten, die den roten Mond für das Erfrieren ihrer Pflanzen verantwortlich machen. Von Schienen und Radfelgen nimmt man an,

sie müfsten auf die Dauer krystallinisch werden, und macht sich Sorgen darum, ob es nicht mit dem Eisen von Brückenkonstruktionen ebenso traurig bestellt sein könnte. Dabei fällt es niemand ein, dafs ebensowohl ein Hammer und ein Kaltmeifsel dieser Art von Altersschwäche erliegen müfsten. Bricht ein Hammer, so ist man überzeugt, dafs er nicht gut geschmiedet war, und ebenso sollte man über Schienenbrüche denken. Jedenfalls müfste nach einem Schienenbruch, der auf Krystallisation durch Stöfse und Erschütterung gedeutet wird, untersucht werden, ob das gebrochene Eisen, zu Pochstempeln, Rammbären u. dgl. umgeschmiedet, abermals der krystallinischen Altersschwäche anheimfällt.

2. Veränderung des Gefüges durch Glühen. Stahl verträgt anhaltendes Glühen weniger gut, als weiches Eisen. Bei Luftzutritt verliert er Kohlenstoff, aber auch bei Abschlufs der Luft kann er infolge von Saigerung und Rekrystallisation seine guten Eigenschaften einbüfsen. Beginnende Rotglut scheint in Werkzeugstahl keine bemerkliche Veränderung des Gefüges hervorzubringen; eine Probe von solchem Stahl war nach zweistündiger Einwirkung von Antimonschmelzhitze unverändert von Ansehen und ebenso gut zu härten, wie zuvor. Zweistündiges Verweilen in Messingschmelzhitze brachte in demselben Stahl kleine weifse Knötchen hervor, während ein daneben gelegenes Stück Eisendraht keine Veränderung zeigte. Eine Stunde lang der Schmelztemperatur von Silber ausgesetzt, waren zwei Proben von Werkzeugstahl beträchtlich verändert. Die Härtung liefs viel zu wünschen übrig, geätzte Schlifffläche zeigten viele rundliche weifse Flecke, nicht durch Krystallisation des Eisens, sondern durch Saigerung, Anhäufung von leicht schmelzbarem Carbid, verursacht. In denselben Tiegel eingesetzter Eisendraht zeigte Anfänge von Anderung des Gefüges: dünne weifse Fäden, einen Beginn von Maschenwerk. Eisenkrystalle waren weder auf dem geätzten Schliff, noch auf dem Bruch zu entdecken. Bei Goldschmelzhitze war nach einer halben Stunde in Stahl vollständiges Maschenwerk ausgebildet, die Härtungsfähigkeit war völlig verschwunden, das Metall war bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, bei Rotglühhitze schwer zu schmieden. Eisen hatte nach derselben Behandlung viel von seiner Biegsamkeit verloren, Schweifseisen zeigte Bruch bei scharfer Biegung von 60°, Flufseisen bei 90° und 120°. Im Schweifseisen war die Faserung durch grofse, unregel-

mäfsig geformte Krystalle verwischt, deren Flächen auf dem Bruch bis 3 mm Länge und Breite hatten. Das Flufseisen war grobkörnig geworden und zeigte unvollkommenes feinfädiges Maschenwerk.

Aus diesen Versuchen möchte man folgern, dafs zunächst Saigerung von Carbid stattgefunden, und dafs sich erst bei Gelbglühhitze Krystallisation des Eisens mit Entschiedenheit geltend gemacht hat.

Von der Rückbildung des feinkörnigen Gefüges von Stahl durch Schmieden ist bereits (64, 1) die Rede gewesen. In betreff des weichen Eisens ist nur hinzuzufügen, dafs sein körniges oder sehniges Gefüge leichter und bei weniger hoher Temperatur wiederhergestellt werden kann, entsprechend der geringeren Menge des ausgeschiedenen Carbids und der geringeren Härte und Steifigkeit desselben.

Zum Schlusse sei mit wenigen Worten darauf hingewiesen, dafs Bedingungen, wie die der soeben beschriebenen Glühversuche, bei der Bearbeitung grofser Eisenmassen häufig verwirklicht werden. Solche Massen kommen mit krystallinischem Gefüge aus dem Glühofen, oder doch völlig zur Krystallbildung vorbereitet. Wird die Bearbeitung mit Hammer oder Walzwerk nicht nachdrücklich und andauernd ausgeführt, so bleibt ein krystallinischer Kern und bei genügender Dicke und hoher Temperatur im Innern der bearbeiteten Masse, kann das krystallinische Gefüge sich während des Erkaltens noch ein Stück nach aufsen ausbreiten. Was Wunder, wenn dann später, unter der Einwirkung von Erschütterungen, d. h. vielfach wiederholten Biegungen und Dehnungen, querliegende Berührungsflächen von Krystallen und von ungleichartigen Gefügeteilen — Eisen und Carbid — zu Trennungsflächen werden, welche den Bruch des äufserlich zuverlässig scheinenden Stückes einleiten? Gefahren ähnlicher Art bringt das Biegen dicker Bleche und Stäbe mit sich. Es kann einwurfsfrei sein, da es bei Temperaturen ausgeführt werden kann, bei welchen, gut geleitete, schnelle Arbeit vorausgesetzt, keine merkliche Änderung des Gefüges statthat. Wird aber Gelbglut erreicht, so ist schon kurzes Verweilen des Eisens in dieser Hitze bedenklich, weil bei dem Biegen kein nachdrückliches Pressen und Kneten zur Anwendung kommt, das gebogene Eisen also mit allen Fehlstellen, welche die Rekrystallisation und die

darauf folgende einseitige Dehnung hervorrufen konnte, zur Verwendung gelangt.

Weiter auf diesen Gegenstand einzugehen ist nicht Sache des Mikroskopikers und Chemikers. Sein Urteil läfst sich kurz dahin zusammenfassen: Wenn Eisen und Stahl den verhältnismäfsig bescheidenen Anforderungen des Bautechnikers nicht genügen, so ist die Ursache nicht in verborgenen Eigenschaften des Eisens zu suchen, sondern zunächst in fehlerhafter Bearbeitung bei der Formgebung, in zweiter Reihe in Verunreinigungen und vielleicht auch in Mängeln der üblichen Verbindung durch Nieten, die wohl einfach und überall auszuführen ist, aber doch den Eigenschaften von Leder besser angepafst scheint, als den Eigenschaften eines Metalles.

Übersicht der Abbildungen.

(Die Ziffern in Klammern geben die Vergrößerung an.)

Taf. I.

Text Seite

1. Silber, gegossen. Nicht geätzt. Krystallskelett, aus kleinen Würfeln aufgebaut (20 : 1) 40
2. Silber, gegossen. Nicht geätzt. Weniger vollkommen krystallisiert als das vorige (35 : 1) 40
3. Silber, mit 10% Gold legiert. Mit Salpetersäure geätzt (35 : 1) . . . 41
4. Silber, mit 10% Gold, als Pyramidenwürfel krystallisiert. Von No. 3 abgesägt. Nicht geätzt (90 : 1) 41
5. Kupfer, mit 5% Gold legiert. Mit Salpetersäure geätzt (35 : 1) . . . 42
6. Kupfer, mit 10% Platin legiert. Mit Salpetersäure geätzt (35 : 1) . . 42
7. Zink, mit 3% Platin legiert. Mit verdünnter Schwefelsäure geätzt (35 : 1) 42
8. Kupfer, mit 1% Silber legiert. Mit Salpetersäure geätzt (20 : 1) . . 43

Taf. II.

9. Kupfer, mit 3% Silber legiert. Mit Salpetersäure geätzt (35 : 1) . . 43
10. Kupfer, mit 12,5% Silber legiert ($Cu_{12}Ag$). Mit Salpetersäure geätzt (35 : 1) 43
11. Kupfer, mit 46% Silber legiert (Cu_2Ag). Mit Salpetersäure geätzt (60 : 1) 43
12. Kupfer, mit 64% Silber legiert (CuAg). Mit Salpetersäure geätzt (60 : 1) 43
13. Silber, gegossen. Mit Salpetersäure geätzt (20 : 1) 45
14. Dasselbe, auf die doppelte Länge ausgewalzt. Mit Salpetersäure geätzt (20 : 1) 45
15. Dasselbe, auf die doppelte Länge und Breite gewalzt. Mit Salpetersäure geätzt (20 : 1) 45
16. Dasselbe, auf die vierfache Länge und Breite gewalzt. Mit Salpetersäure geätzt (20 : 1) 45

Text Seite

17. Dasselbe auf die achtfache Länge gewalzt. Mit Salpetersäure geätzt (20:1) 45
18. Gewalztes Werksilber (94% Ag), mit Salpetersäure geätzt. Unten unversehrte Würfelecken, in der oberen Hälfte der Abbildung verschobene Spaltstücke von Würfeln (90:1) 45

Taf. III.

19. Gepreſstes Münzsilber (64% Ag), mit Salpetersäure geätzt. Hälfte einer 8 im Gepräge einer Münze, zeigt Risse, parallel den Kanten des Stempels (20:1) 46
20—27. Silber-Zinnlegierungen, nicht geätzt 37. 38
20. Ag_6Sn (20:1); 21. Ag_4Sn (20:1); 22. Ag_3Sn (20:1); 23. Ag_2Sn (60:1); 24. AgSn (35:1); 25. Ag_2Sn_3 (20:1); 26. $AgSn_2$ (30:1); 27. $AgSn_3$ (30:1) 37. 38
28. Zink, mit 10% Silber, aus Blei abgeschieden. Mit verdünnter Schwefelsäure geätzt (20:1) 47

Taf. IV.

29. Aluminium, nicht geätzt. Rechts oben ein Krystallskelett, anscheinend aus kleinen Würfeln aufgebaut (20:1) 49
30. Aluminium, mit Kalilauge geätzt und mit Salpetersäure geschönt (20:1) 49
31. Zinn, durch Dekantieren krystallisiert (Methode von Stolba). Nicht geätzt (10:1) 50
32. Zinn, mit Salzsäure und Salpetersäure geätzt (90:1) 51
33. Zinn, mit 10% Cadmium, wie No. 31 behandelt. Nicht geätzt (20:1) 52
34. Zinn, mit 10% Quecksilber, wie No. 31 behandelt. Nicht geätzt (20:1) 53
35. Zinn, mit 5% Blei. Mit Königswasser geätzt (50:1) 52

Taf. V.

36. Zinn, mit 10% Antimon (Britanniametall). Mit Kalilauge geätzt (90:1) 52
37. Gewalztes Zinn, bei 110° rekrystallisiert. Nicht geätzt (20:1) . . . 54
38a, b. Zink, wie No. 31 behandelt. Nicht geätzt (50:1) 55
39. Cadmium, wie No. 31 behandelt. Nicht geätzt (20:1) 54
40. Zink, gewalzt, bei 250° rekrystallisiert. Mit verdünnter Schwefelsäure geätzt (35:1) 57
41. Zink, gewalzt, bei 250° rekrystallisiert. Nicht geätzt (20:1) . . . 57
42. Hartblei, mit rauchender Salzsäure geätzt (60:1) 59

Taf. VI.

43. Lagermetall, holländ. Bahn. Mit Salpetersäure geätzt (60:1) . . . 60
44. Fentons Lagermetall. Mit verdünnter Schwefelsäure geätzt (60:1) . 61
45. Gegossenes Kupfer, würflig krystallisiert. Nicht geätzt (35:1) . . . 68
46—49. Bronze mit 7% Zinn. 46. Geschmiedet, mit Schwefelsäure abgebeizt (60:1) 80

Text Seite

47. Ein Stück von 46, geglüht und in Wasser abgelöscht (60 : 1) . . . 80
48. Gegossen, mit Salpetersäure geätzt (60 : 1) 80
49. Brennfigur der Bronze 48, durch kurz andauerndes oxydierendes Glühen und Ablöschen eines Schliffs hergestellt (60 : 1) 80
50. Geschützbronze, mit 10% Zinn, langsam erkaltet. Mit verdünnter Schwefelsäure abgebeizt (60 : 1) 76

Taf. VII.

51. Geschützbronze, 11% Zinn, abgeschreckt. Mit verdünnter Schwefelsäure abgebeizt (60 : 1) 77
52. Geschützbronze, 10% Zinn, in dünne Coquille gegossen. Mit Ammoniak geätzt (60 : 1) 77
53. Geschützbronze, 10% Zinn, in dicke Coquille gegossen. Mit Ammoniak geätzt (60 : 1) 77
54. Geschützbronze, 11% Zinn, heifs geschmiedet, wiederholt oxydierend geglüht und zwischendurch in verdünnter Schwefelsäure abgelöscht (60 : 1) 81
55. Ein Stück von 54, kalt gewalzt, um die Streckung der Zinnflecken zu zeigen. Mit Ammoniak geätzt (60 : 1) 79
55b. Bronze, 8% Zinn, kalt gewalzt. Zeigt Zerreifsung der Zwischensubstanz. Mit Ammoniak geätzt (20 : 1) 78
56. Spiegelbronze (Cu_4Sn), unter Cyankalium geschmolzen. Nicht geätzt (35 : 1) 88
57. 58. Weifse Bronze (Cu_8Sn), unter Cyankalinm geschmolzen. Nicht geätzt (90 : 1) 89
58. Weifse Bronze CuSn. Mit Essigsäure geätzt (20 : 1) 91

Taf. VIII.

59. Weifse Bronze mit 90% Zinn. Mit Essigsäure geätzt (35 : 1) . . . 91
60. Siliciumkupfer mit 10% Si. Mit Salpetersäure geätzt (130 : 1) . . . 120
61. Dasselbe. Übersichtsbild einer grofsen Krystallgruppe (50 : 1) . . . 121
62—67. Ätzversuche an Rotmessing mit 4% Zink (60 : 1) 95
62. Mit Kalilauge geätzt. 63. Angelassen bis hochgelb, nicht geätzt . . 95
64. Mit verdünnter Schwefelsäure geätzt 95

Taf. IX.

65—67. Rotmessing mit 4% Zink (60 : 1). 65. Wie 64 behandelt, danach angelassen 95
66. Mit Ammoniak geätzt. 67. Mit alkalischer Lösung von Kupfertartrat geätzt 96
68. 69. Ätzversuche an Messing mit 16% Zink 96
68. Mit Ammoniak geätzt (90 : 1) 96
69. Mit alkalischer Lösung von Kupfertartrat geätzt (100 : 1) 96

Text Seite

70. Messing, 30% Zink. Mit verdünnter Schwefelsäure geätzt und blau angelassen (35 : 1) 98
71. Weifsmessing, 70% Zink. Mit Ammoniak geätzt (35 : 1) 101

Taf. X.

72. Weifsmessing, 75% Zink. Mit Essigsäure geätzt (60 : 1) 101
73. Weifsmessing, 80% Zink. Mit Ammoniak geätzt (35 : 1) 101
74. Weifsmessing, 90% Zink. Mit Kalilauge geätzt (60 : 1) 102
75—77. Rekrystallisation von Messing mit 30% Zink (20 : 1) 105
75. Gegossenes Messing, mit Salpetersäure geätzt 105
76. Ein Stück von 75, kalt geschmiedet, mit Chromsäure und Schwefelsäure geätzt 106
77. Ein Stück von 76, ausgeglüht und in verdünnter Schwefelsäure abgebeizt 106
78—80. Rekrystallisation von reinem Kupfer (20 : 1) 70
78. Gegossenes Kupfer, mit Salpetersäure geätzt. 79. Ein Stück von 78, kalt geschmiedet, mit Ammoniak geätzt 70
80. Ein Stück von 79, ausgeglüht, mit verdünnter Schwefelsäure gebeizt und mit Ammoniak geätzt 70
81. Kupfer mit 1% Aluminium. Mit Salpetersäure geätzt (20 : 1) . . . 110
82. Kupfer mit 5% Aluminium. Mit Salpetersäure geätzt (20 : 1) . . . 110

Taf. XI.

83. Aluminiumbronze, 7% Al. Mit Salpetersäure geätzt (20 : 1) . . . 111
84. Aluminiumbronze, 7% Al. Mit Ammoniak geätzt (35 : 1) 111
85. Aluminiumbronze, 7% Al. Brennfigur. Mit Schwefelsäure abgebeizt (90 : 1) 111
86. Aluminiumbronze, 10% Al. Von Morin, viereckiger Stab von 1,5 cm. Mit Ammoniak geätzt (60 : 1) 112
87. Aluminiumbronze, 12,5% Al. Mit Salpetersäure geätzt (20 : 1) . . 114
88. Weifse Aluminiumbronze, 18% Al. Mit Kali geätzt (35 : 1) . . . 116
89. Weifse Aluminiumbronze, 22% Al. Mit Kali geätzt (130 : 1) . . . 117
90. Weifse Aluminiumbronze, 30% Al. Mit Kali geätzt (90 : 1) . . . 117

Taf. XII.

91. Cowles-Bronze (10% Al, 2% Si). Mit Salpetersäure geätzt (35 : 1) . 123
92. Aluminiummessing, französisches, Stab von 1,5 cm. Mit Ammoniak geätzt (60 : 1) 118
93. Aluminiummessing, englisches, Stab von 2,5 cm. Mit Ammoniak geätzt (60 : 1) 118
94—96. Rekrystallisation von Aluminiummessing mit 3% Al. 94. Gegossen, mit Ammoniak geätzt (90 : 1) 117. 119
95. Ein Stück von 94, kalt geschmiedet, mit Ammoniak geätzt (60 : 1) . 119
96. Ein Stück von 95, ausgeglüht. Mit Ammoniak geätzt (60 : 1) . . . 119

Text Seite

97—99. Rekrystallisation von Aluminiumbronze, mit 10% Al. Ätzung mit Salpetersäure (90 : 1) 114
97. Gegossene Bronze. 98. Ein Stück von 97, kalt geschmiedet. 99. Ein Stück von 98, geglüht 114

Taf. XIII.

100. Spiegeleisen, feinstrahlig, mit Salzsäure und Ferrichlorid geätzt. Übersichtsbild (20 : 1) 137
101. Dasselbe. Eine Krystallgruppe, bei stärkerer Vergrößerung gezeichnet (60 : 1) 137
102. Spiegeleisen, kleinblättrig, mit Salzsäure und Kaliumchlorat geätzt (20 : 1) 137
103. 104. Graueisen, mit rauchender Salzsäure geätzt (60 : 1) 130
103. Graueisen von Gartsherrie, No. 1. 104. Graueisen von Blainavon . 130

Taf. XIV.

105. Ferrosilicium (Hörde), mit 10% Si. Mit Salzsäure geätzt (35 : 1) . 133
106. Silicospiegel, mit 10% Si, 12% Mn. Mit Salzsäure geätzt (35 : 1) . 138
107. Ferromangan (Biermann), mit 35% Mn. Mit Salzsäure geätzt (35 : 1) 142
108. Ferrowolfram (de Haen), mit 50% W. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat geätzt (60 : 1) 140
109. Ferrochrom, mit 17% Cr, poliert, nicht geätzt (20 : 1) 141
110. Großblättriges Spiegeleisen, in mäßiger Rotglut geschmiedet. Gelb angelassen (20 : 1) 149
111. Dasselbe, in Hellrotglut geschmiedet, violett angelassen (60 : 1) . . 149

Taf. XV.

112. Großblättriges Spiegeleisen, in beginnender Weißglut geschmiedet. Violett angelassen (130 : 1) 149
113—115. Graueisen, in Rotglut geschmiedet 131
113. Eisen von Lowmoor, gelb angelassen (130 : 1). 114. Schwedisches Eisen, gelb angelassen (60 : 1) 131
115. Eisen von Blainavon, rot angelassen (60 : 1) 131
116. Puddeleisen, dickes Blech, mit Salpetersäure geätzt. Die dunklen Streifen sind mit Schlacke durchsetzt, die fein punktierten sind krystallinisch (35 : 1) 157
116b. Kopf eines Nagels aus Schweißeisen. Mit Salpetersäure geätzt. Hälfte des Längsdurchschnitts (20 : 1) 158

Taf. XVI.

117—120. Cementstahl aus Dannemora-Eisen 146
117. Rohstahl, poliert, nicht geätzt (20 : 1) 146
118. Derselbe, in Rotglut geschmiedet. Poliert, nicht geätzt (20 : 1) . . 148

Text Seite

119. Derselbe, zweimal in Rotglut geschmiedet. Dunkelgelb angelassen (60 : 1) 148
120. Derselbe, in Weifsglut geschmiedet. Mit Salpetersäure geätzt (200 : 1)
121—123. Umgeschmolzener Feilenstahl 148
121. Nach langsamem Erkalten poliert und blau angelassen (60 : 1) . . 145
122. Derselbe, in Hellrotglut geschmiedet. Blau angelassen (60 : 1) . . 148
123. Derselbe, in Weifsglut geschmiedet. Blau angelassen. Die Zeichnung ist in Wirklichkeit verwaschener als in der Abbildung (60 : 1) 148

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium
für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig.

Ständige Mitarbeiter;
die Herren Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H.
Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden.
Prof. Dr. JANEČEK in Agram. — Dr. F. MUHLERT in Prag.
Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim.
Dr. B. PROSKAUER in Berlin. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig.
Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen.
Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Das Jahr 1893 umfasst den **64. Jahrgang dieses ältesten und vollständigsten aller referierenden wissenschaftlich-chemischen Journale.**

Wöchentlich eine Nummer.

Jede Nummer enthält ein systematisches Inhaltsverzeichnis und ein alphabetisches Namenregister.

Jährlich 2 Bände. Preis des Bandes ℳ 30.—.

Wöchentlicher Überblick über die neueste *Litteratur aller Länder* auf allen Gebieten der Chemie. — *Referate systematisch* nach den Hauptzweigen der Chemie, innerhalb derselben nach dem Stoff geordnet.

Allgemeine u. Physikalische Chemie.	*Technische Chemie.*
Anorganische Chemie.	*Hygiene und Nahrungsmittelchemie.*
Organische Chemie.	*Pharmazeutische Chemie.*
Gärungschemie und Bakteriologie.	*Agrikulturchemie.*
Physiologische Chemie.	*Mineralogische u. geologische Chemie.*
Medizinische Chemie.	*Analytische Chemie.*

Notwendige Ergänzung aller Zeitschriften und Handbücher. — *Gesamtbild der wissenschaftlichen Bewegung* auf dem Gebiet der *theoretischen* und *praktischen* Chemie.

Zahlreiche Abbildungen der neuesten Apparate.

Jeder Band *zuverlässiges Nachschlagebuch* über alle für die Wissenschaft gewonnenen neuen Resultate.

Zu beziehen durch die meisten Buchhandlungen des In- und Auslandes, durch die Post, sowie direkt von der Verlagsbuchhandlung. Postzeitungsliste 1894 No. 1376.

Probenummern unentgeltlich und postfrei.

Ein vollständiger Band wird — franko gegen franko — auf Wunsch zur Ansicht gesandt.

Für neu eintretende Abonnenten Preis der sechs Bände 1890—1892 ℳ 100.— (statt ℳ 180.—).

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, C. W. BLOMSTRAND-Lund, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, J. P. COOKE-Cambridge Mass., A. COSSA-Turin, W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Berlin, W. GIBBS-Newport, W. HEMPEL-Dresden, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, V. MEYER-Heidelberg, L. MOND-London, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Rom, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Tübingen, W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London, Cl. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Gerhard Krüss

in München.

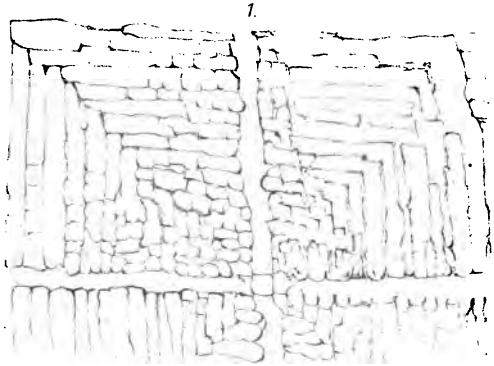
Erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden.

Ein Band kostet M. 12.—.

Probehefte unentgeltlich und postfrei.

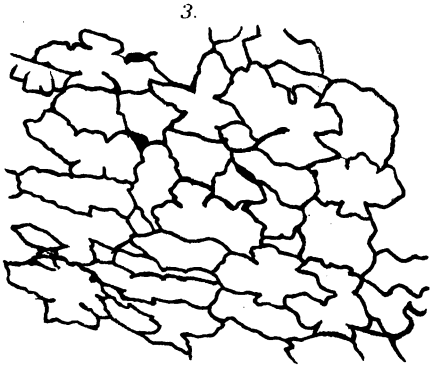
Ein vollständiger Band wird franko gegen franko auf Wunsch zur Ansicht gesandt.

1.

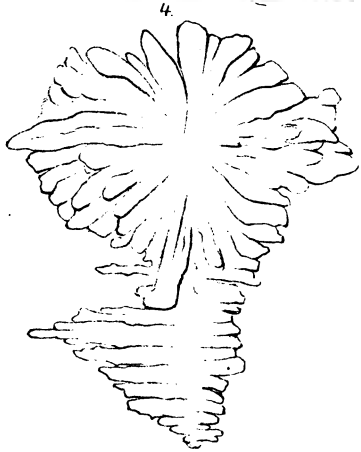


2

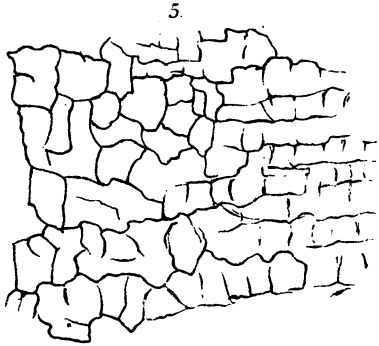
3.



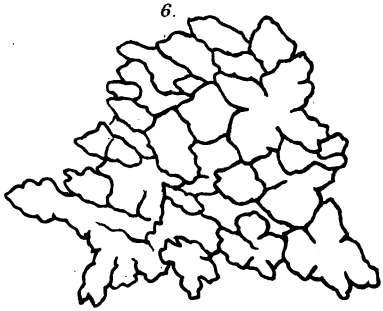
4.



5.

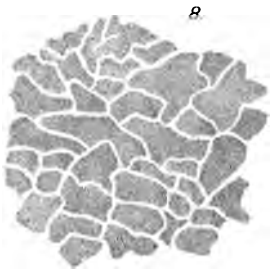


6.



7.

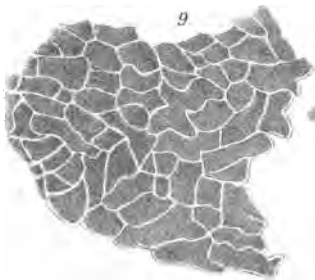
8.

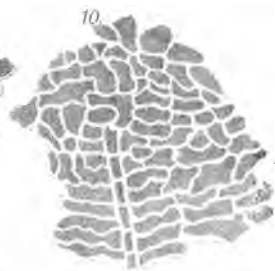


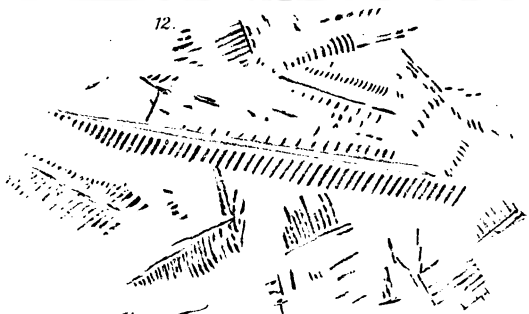
Verlag v. **Leopold Voss** in Hamburg.

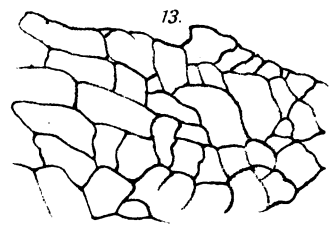
Meisenbach, Riffarth & Co., Berlin.

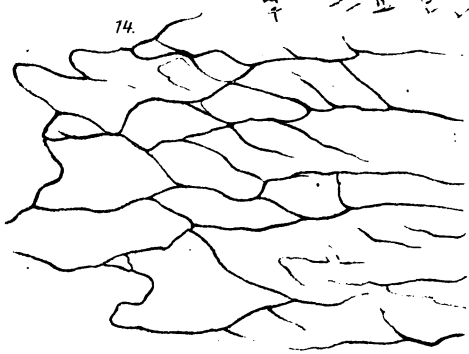
REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

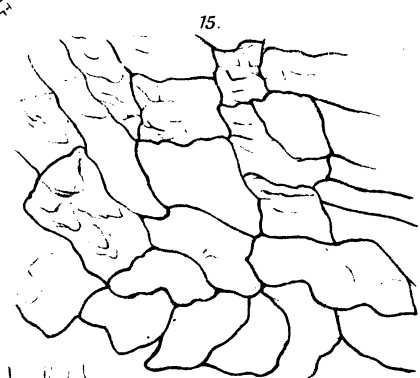


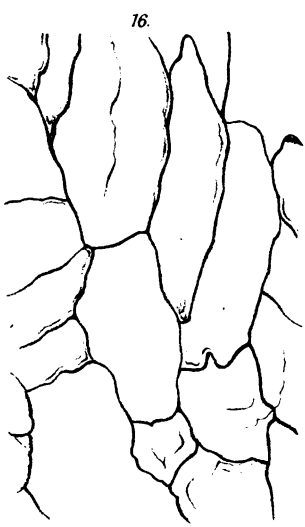


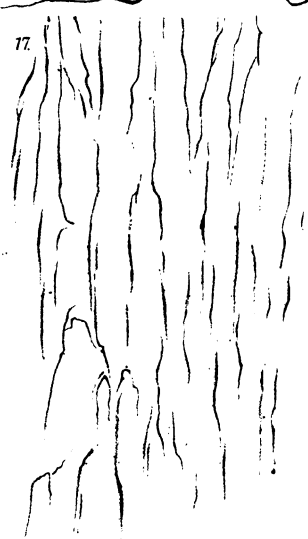








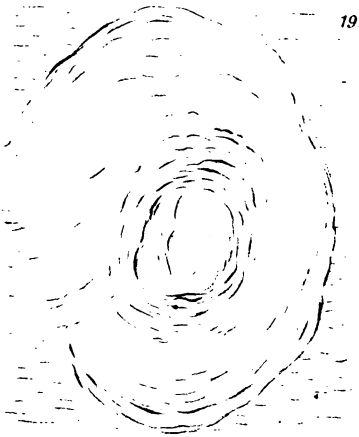


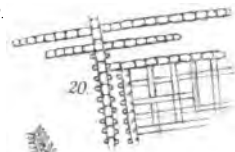


Verlag v. **Leopold Voss** in Hamburg

Meisenbach, Riffarth & Co., Berlin.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

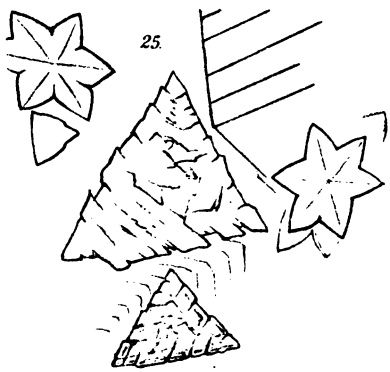

19.

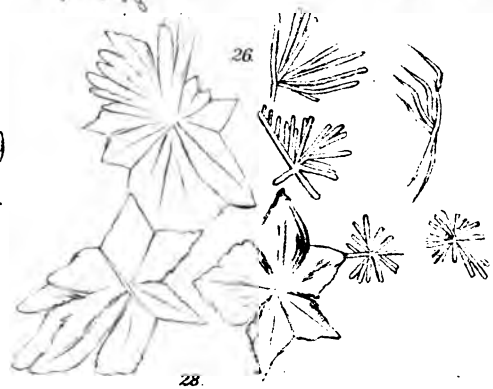

20.

21.

22.

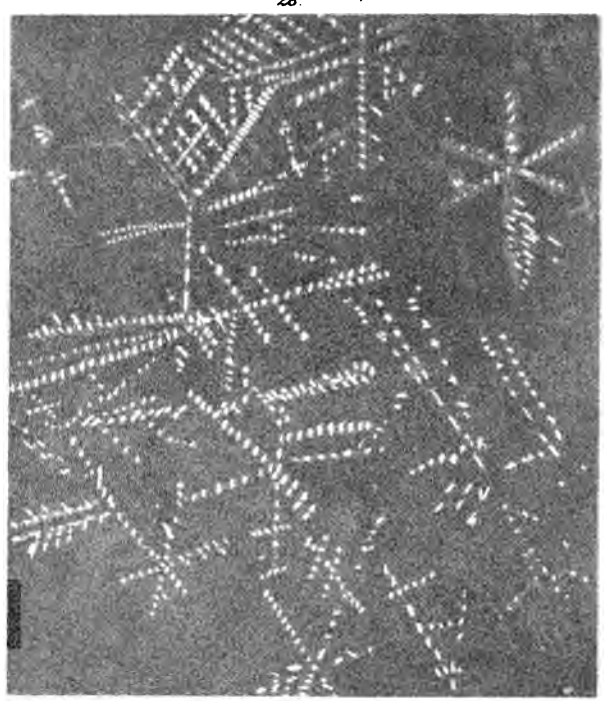
23.


25.

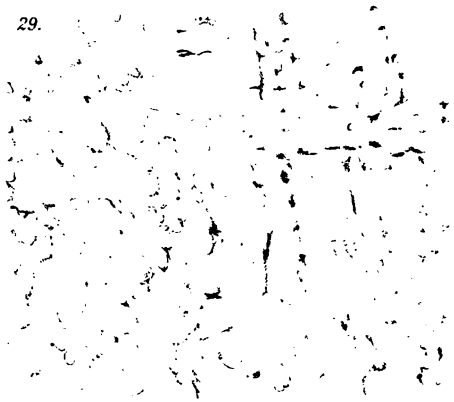

26.

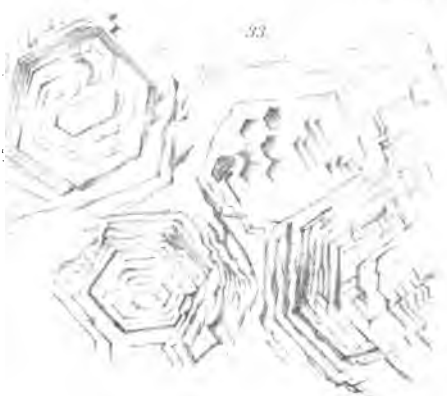
24.

27.


28.

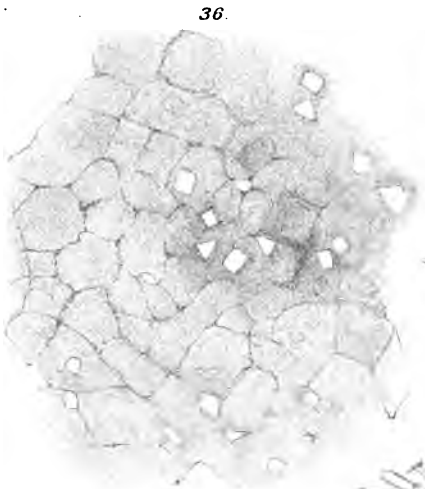
REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

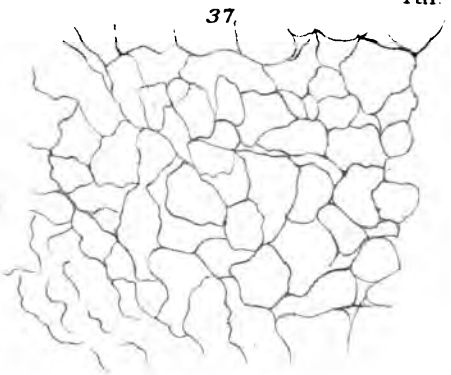


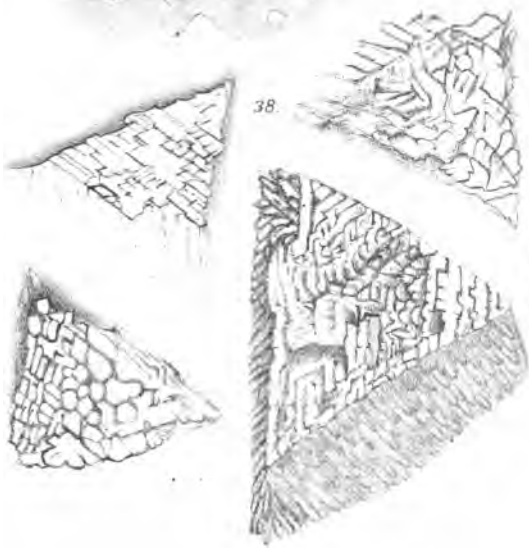


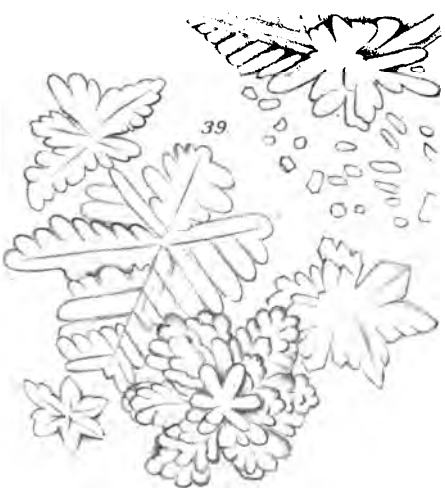
Verlag v. Leopold Voss in Hamburg. Meisenbach, Riffarth & Co. Berlin.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA





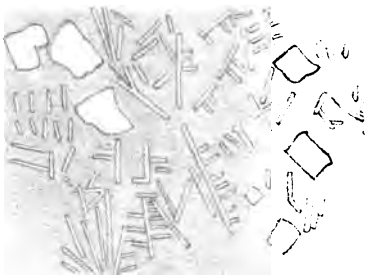




Verlag v. **Leopold Voss** in Hamburg. Meisenbach, Riffarth & Cº, Berlin.

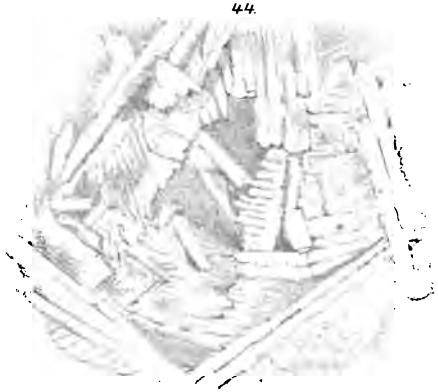
REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

43.



45.

44.



46

47.

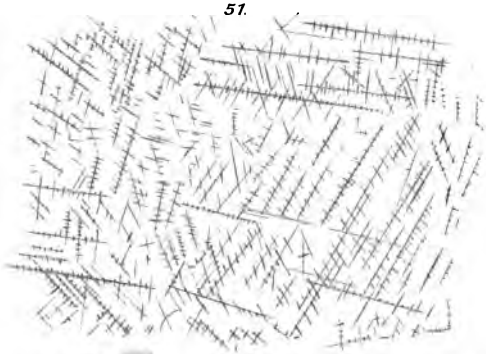
48

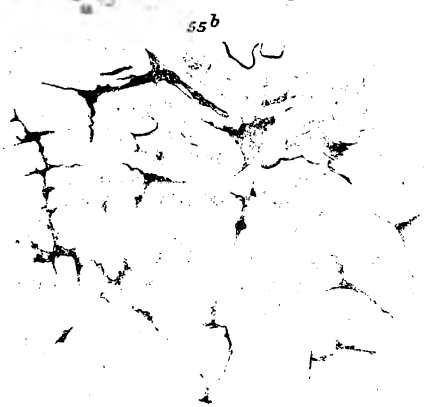
50.

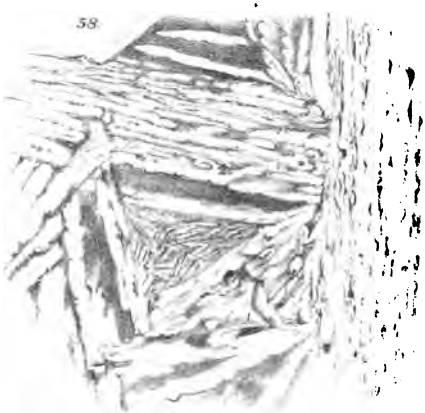
49

Verlag v. **Leopold Voss** in Hamburg. Meisenbach, Riffarth & Cº, Berlin.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.







Verlag v. Leopold Voss in Hamburg.

Meisenbach, Riffarth & Cº, Berlin.

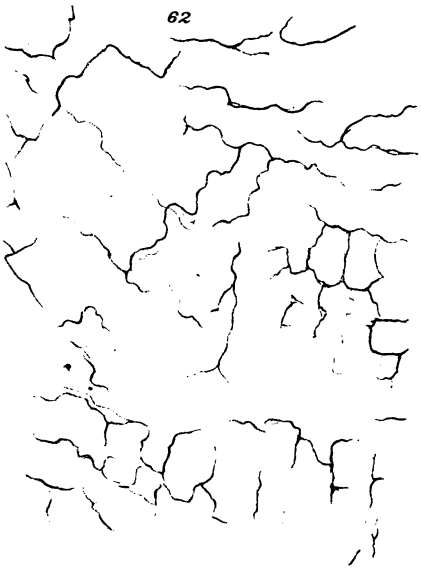
REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

59.

60.

61.

62.



63.

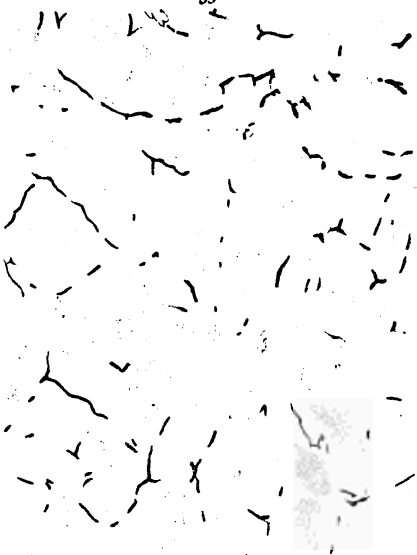
64.

Verlag v. Leopold Voss in Hamburg

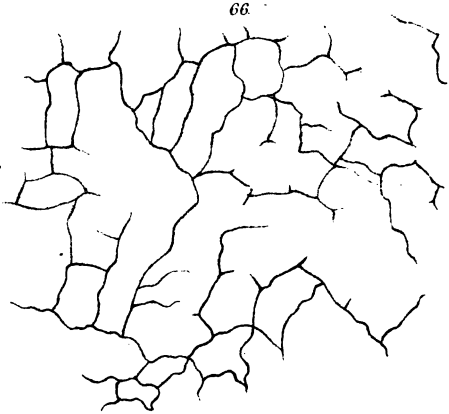
Meisenbach, Riffarth & Cº, Berlin.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

65.

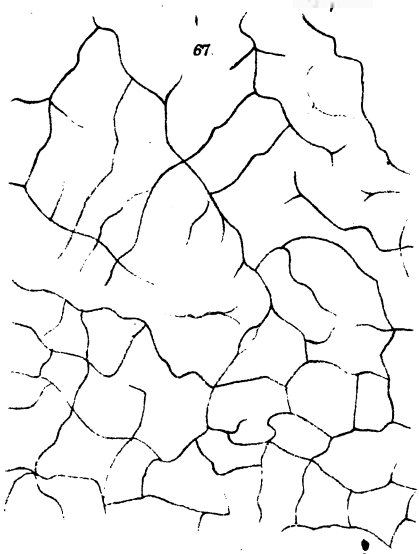


66.

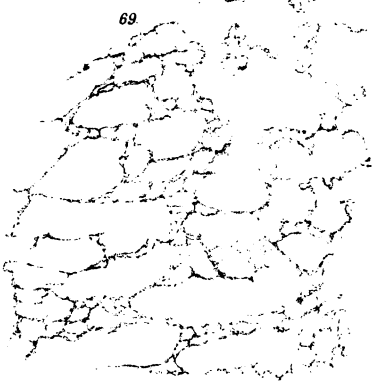


68.

67.



69.

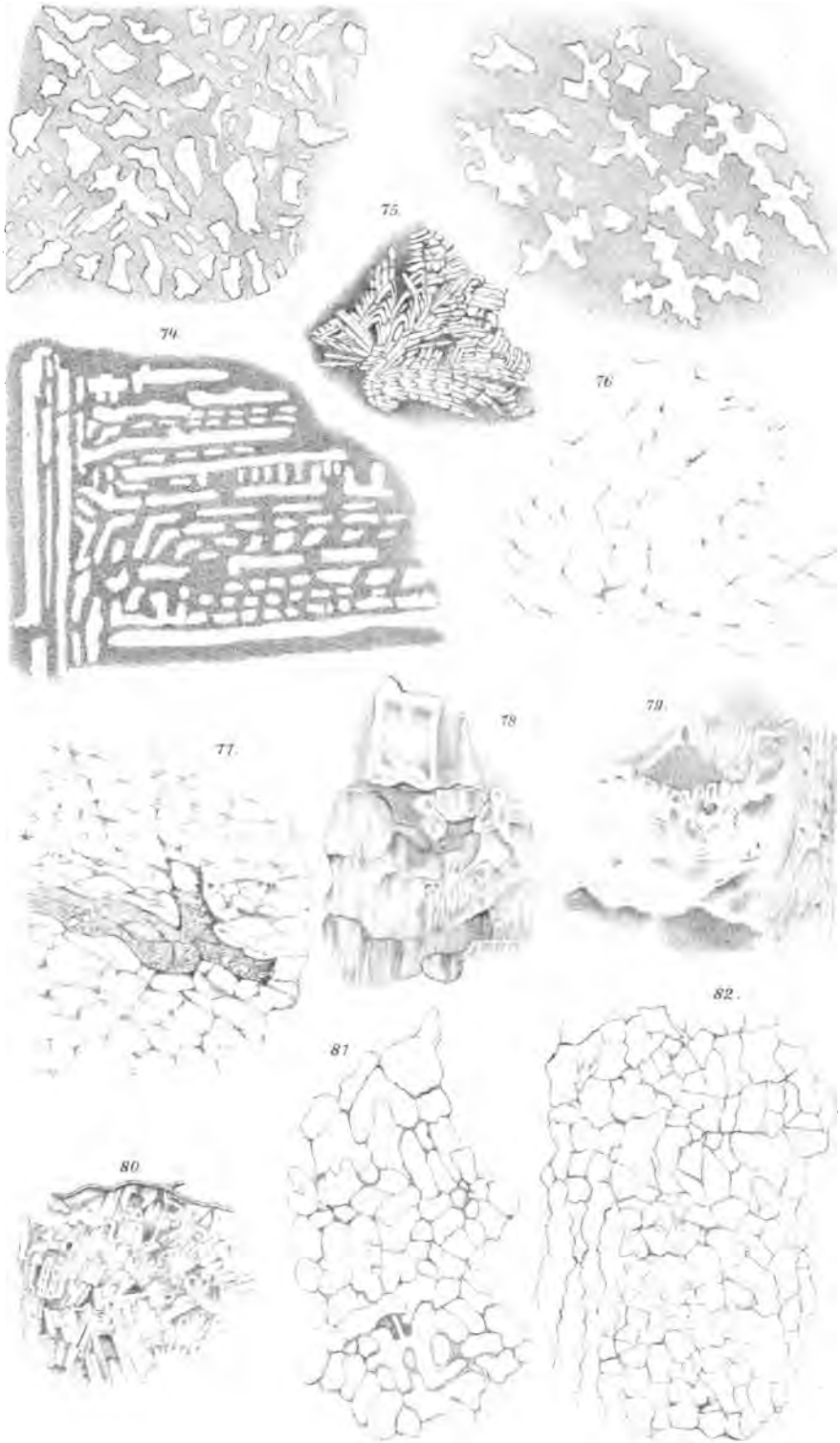


70.

71.

Verlag v. Leopold Voss in Hamburg. Meisenbach, Riffarth & Co. Berlin.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.



Verlag v. Leopold Voss in Hamburg. Meisenbach, Riffarth & Cº, Berlin.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

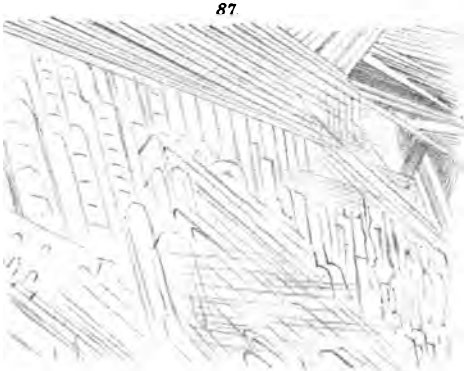
83.

84.

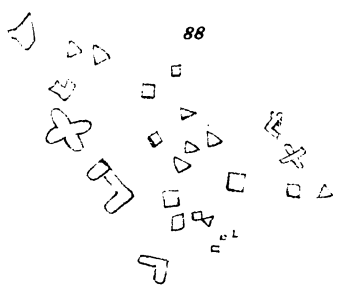
85.

86.

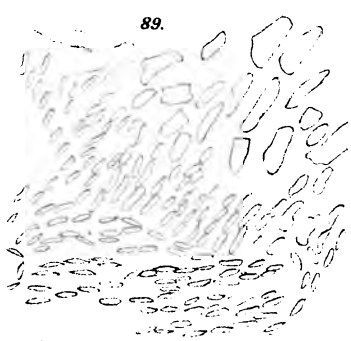
87.



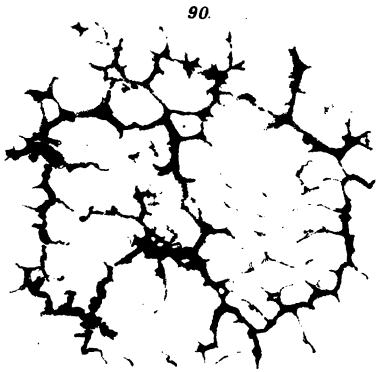
88.



89.



90.



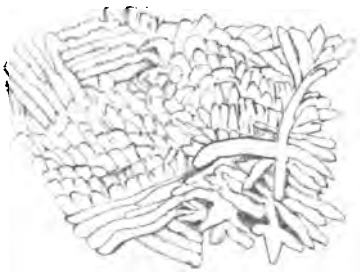
Verlag v. **Leopold Voss** in Hamburg

Meisenbach, Riffarth & Cº, Berlin.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

91.

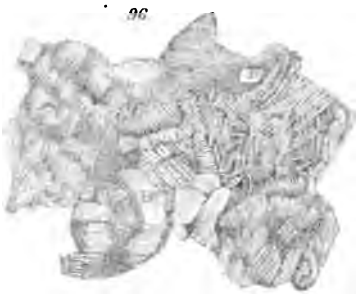
92.



93.

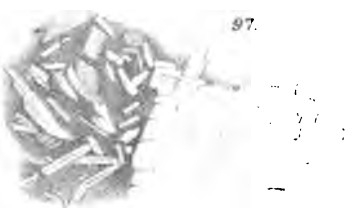
94.

96.

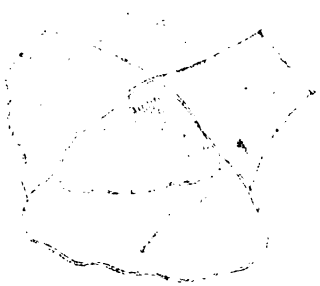


95.

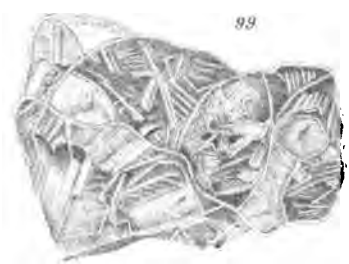
97.



98.

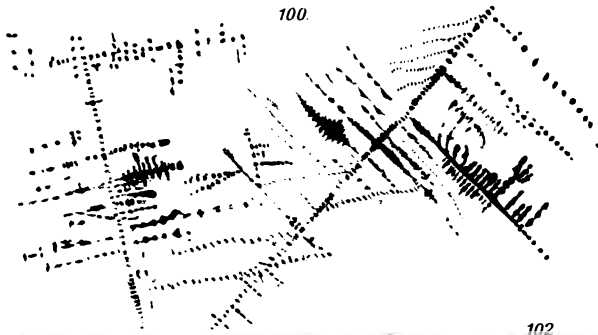


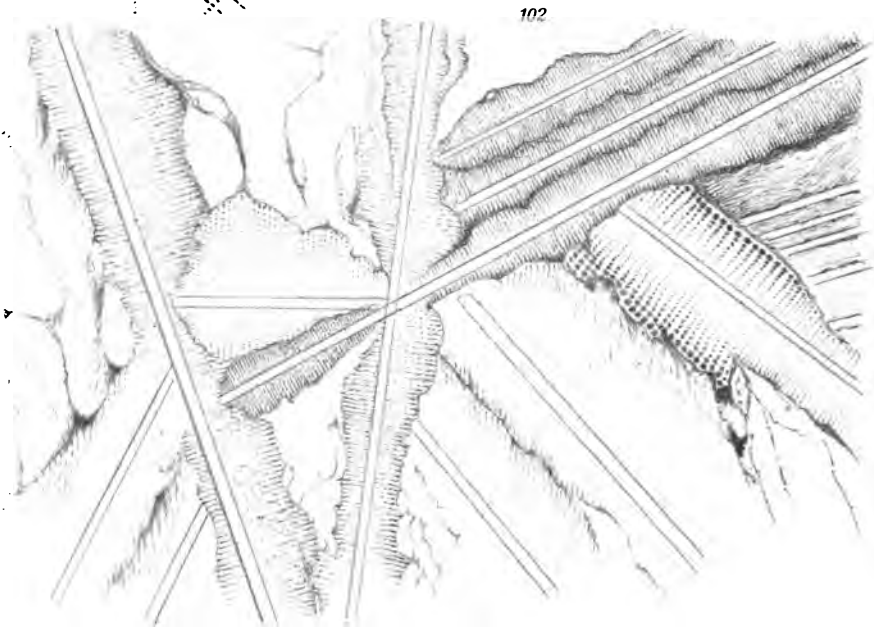
99.

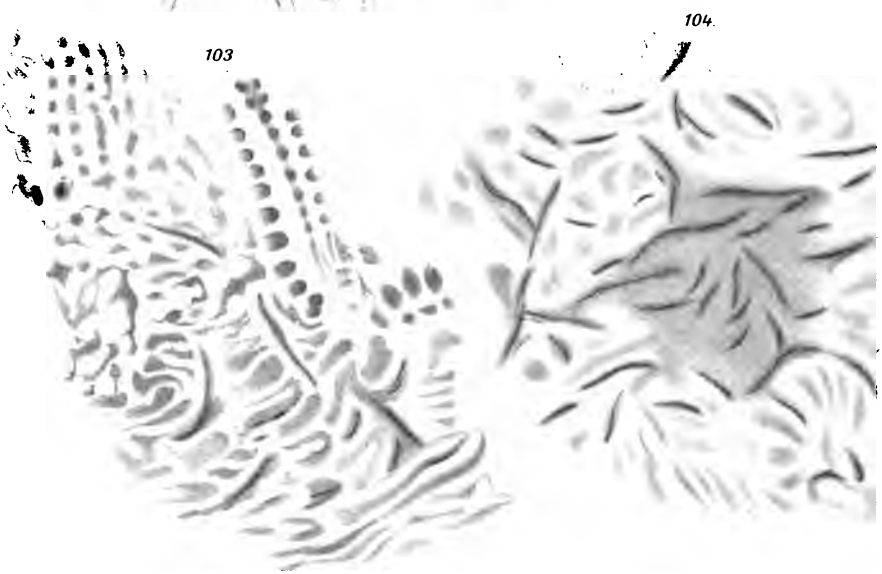


Verlag v. Leopold Voss in Hamburg. Meisenbach, Riffarth & Co., Berlin.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.







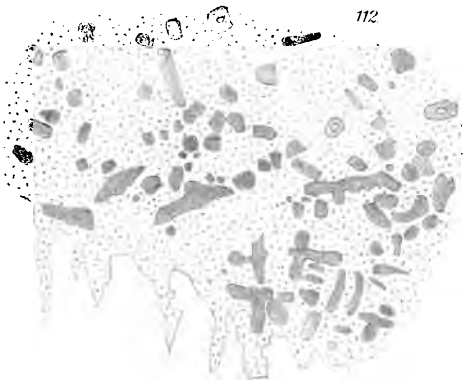
Verlag v. **Leopold Voss** in Hamburg. Meisenbach, Riffarth & Cº, Berlin.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

Verlag v. Leopold Voss in Hamburg. Meisenbach, Riffarth & Cº, Berlin.

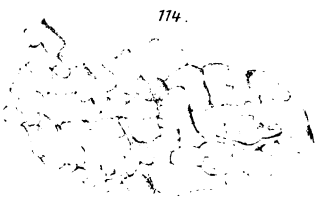
REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

112



113.

114.



115.

116.

116b

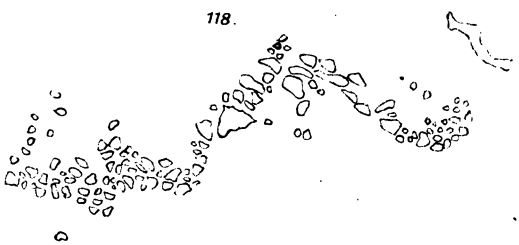
Verlag v. Leopold Voss in Hamburg.

Meisenbach, Riffarth & Cº, Berlin.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

117.

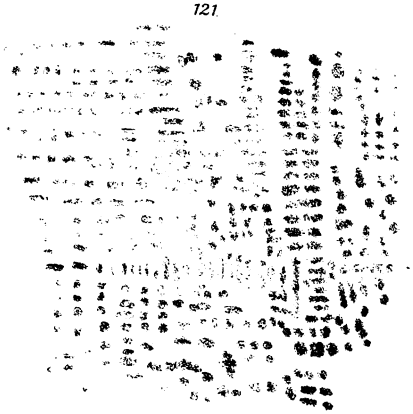
118.



119.

120.

121.



122.

123.

Verlag v. Leopold Voss in Hamburg.

Meisenbach, Riffarth & Cº, Berlin.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS

WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.

NOV 13 1941 K

LD 21-100m-7,'40(6936s)

YC 18983

IN690
B38

62910